This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Google

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com durchsuchen.

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C101 .F984 1889 STOR
Anleitung zur qualitativen chemischen an
24503282656

LANE

MEDICAL LIBRARY

LEVI COOPER LANE FUND

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

C101
F884
1859

Vorrede zur ersten Auflage.

Das Studium der Chemie hat in der neueren Zeit eine von der früherer Decennien wesentlich verschiedene Richtung angenommen. — Während man es sonst für ausreichend hielt, den Jüngern der Chemie bei dem Unterrichte die Resultate der Wissenschaft mitzutheilen, verwendet man jetzt die grösste Sorgfalt darauf, dieselben auch mit den Methoden vertraut zu machen, nach denen die Resultate gefunden wurden, und mittelst welcher man neue zu gewinnen vermag.

Diesem Umstande verdanken die für den praktischen Unterricht bestimmten Laboratorien ihr Entstehen, und ihr Emporblühen beweist die Richtigkeit des Princips.

Seit man dasselbe beim Unterrichte aufstellte, seit die Schüler der Chemie nicht nur in den Hörsälen, sondern auch in den Laboratorien gebildet werden, fing die Chemie an, die Bedeutung für das Leben zu gewinnen, welche ihr zukommen muss; denn das Wissen allein war ein todtes Capital, sobald sich aber die Kenntniss hinzugesellte, wie man es anwendet und nutzbar macht, gewann es Leben und Bewegung, und trug reiche und herrliche Früchte.

Das Studium der praktischen Chemie umfasst vornehmlich drei Gebiete:

Die qualitative Analyse, die quantitative Analyse und die Darstellung chemischer Präparate.

Alle chemischen Arbeiten, grosse wie kleine sind zusammengesetzt aus einzelnen Arbeiten, welche einem dieser Gebiete angehören.

Es konnte nun nicht fehlen, dass mit dem veränderten Gesichtspunkte auch die Methoden des Unterrichts in der praktischen Chemie sich ändern mussten; denn während früher ein Lehrer einen oder zwei Schüler hatte, die er unter seinen Augen operiren oder an seinen eigenen Arbeiten Theil nehmen liess, handelt es sich

jetzt darum, dass ein Lehrer viele Schüler überwacht, und dass diese bei dem Unterrichte Vieles und Viel mit möglichst geringem Zeitaufwande erlernen. — Dieser Zweck wird aber am sichersten erreicht, wenn man die Erlernung in Bezug auf Reihenfolge und Auswahl des Einzelnen nicht dem Zufalle überlässt, sondern den Unterricht im Allgemeinen wie im Besonderen nach systematischem Plane anordnet. So macht man jetzt beim praktischen Unterrichte fast überall mit der qualitativen Analyse den Anfang und lässt dann Präparatendarstellung und quantitative Analyse folgen, — so lässt man in der qualitativen Analyse nicht, wie früher, von vornherein unbekannte Verbindungen untersuchen, sondern von dem Lehrer selbst gemischte oder demselben in Bezug auf ihre Bestandtheile aufs Genaueste bekannte, und zwar erst einfache, dann zusammengesetztere bis zu den schwierigsten in consequenter Reihenfolge.

Um den Unterricht, wie die Selbstbelehrung in der chemischen Analyse im eben erwähnten Sinne zu erleichtern, schrieb ich meine „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse". Die gute Aufnahme, welche derselben geworden ist, schien mir zu beweisen, dass ich meinen Zweck nicht ganz verfehlt habe. — In gleicher Absicht lege ich jetzt dem Publicum eine „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse" vor. — Dieselbe reiht sich ihrem ganzen Plane nach der erstgenannten Schrift (mit deren dritter Auflage sie in Betracht äusserer Ausstattung ganz übereinstimmt) als zweiter Theil an, so dass beide zusammen eine vollständige Anleitung zur einfacheren chemischen Analyse enthalten. Eben so gut aber kann sie auch als für sich verständliches, selbstständiges Ganzes gelten, wenn man davon absieht, dass zur Vermeidung von Wiederholungen, bei den Capiteln über Operationen und Reagentien das darüber in der „qualitativen Analyse" Gesagte hier als bekannt vorausgesetzt wurde.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden Schrift hatte ich einerseits im Auge, sie zu einem geeigneten Leitfaden beim praktischen Unterrichte in den chemischen Laboratorien zu machen, andererseits aber sollte sie auch denjenigen jungen Chemikern, welche (wie z. B. ein grosser Theil der Pharmaceuten) auf Selbstbelehrung angewiesen

sind, ein treuer Führer und Rathgeber bei ihren Arbeiten sein und ihnen den Mangel des Lehrers so viel als möglich ersetzen.

Um meine doppelte Absicht zu erreichen, musste Manches, namentlich die Lehre von den Operationen, mit einer Ausführlichkeit behandelt werden, welche vielleicht nicht nothwendig gewesen wäre, wenn ich nur den ersten Zweck im Auge gehabt hätte. — Im Allgemeinen blieb ich den Grundsätzen getreu, welche ich bei meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse“ einhielt, d. h. ich strebte darnach, das Wichtigere von dem minder Wichtigen zu sondern und durch Consequenz, klare Darstellung und passende theoretische Erläuterung die Uebersicht über das ganze Gebiet, wie das Verständniss des Einzelnen nach Möglichkeit zu erleichtern. Um aber das Werkchen nicht nur in Hinsicht auf Methodik und Darstellung, sondern auch in Betreff seines reellen und praktischen Werthes möglichst auszuzeichnen, war ich genöthigt, eine grosse Anzahl eigener Experimentaluntersuchungen zu machen, denn ich fand häufiger, als ich geglaubt hatte, dass die in den Büchern niedergelegten Angaben mit der Wahrheit im Widerspruche waren. Alle einzelnen Methoden selbst experimentell zu prüfen, war mir natürlich unmöglich, getrost und zuversichtlich aber darf ich sagen, dass ich bei weitem die meisten Angaben nach eigener Erfahrung machte.

Bei der Anordnung bin ich einem neuen, in dem Buche selbst motivirten Plane gefolgt. Derselbe ist so natürlich und einfach, und der Zusammenhang unter den einzelnen Theilen so leicht verständlich, dass ich es für unnöthig erachte, hier noch besonders darauf einzugehen.

Was die in dem Buche angenommenen Aequivalentzahlen betrifft, so habe ich mit grösster Sorgfalt darnach gestrebt, bei den mit abweichendem Resultat bestimmten eine möglichst gute Wahl zu treffen. Es war ferner nothwendig, sehr viele aus den ursprünglichen Versuchen neu zu berechnen, z. B. die des Magnesiums, Mangans, Phosphors, Nickels, Kobalts, Golds, Platins, Fluors, Arsens und vieler anderen, weil inzwischen die Aequivalente der Körper berichtigt worden sind, die bei jenen Bestimmungen zu Hülfe genommen wurden, namentlich die des Schwefels, Chlors,

Quecksilbers etc. — Ich habe zu meiner Rechtfertigung in der Tabelle I. die Gewährsmänner der angenommenen Zahlen genannt und im Anhang die von mir ausgeführten Rechnungen beigefügt.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass sämmtliche Tabellen neu berechnet werden mussten. Ich kann die Versicherung geben, dass jede Zahl doppelt berechnet worden und auf die Correctur die grösste Sorgfalt verwendet worden ist.

Und somit übergebe ich mein Buch. Möge es dazu beitragen, die für alles tiefere und gründlichere Eindringen in die Chemie so unentbehrliche quantitative Analyse zum Gemeingut eines grösseren Publicums zu machen, möge es namentlich auch den Pharmaceuten, Technikern und Landwirthen, für welche ich das Buch vornehmlich bestimmt habe, die Schwierigkeiten überwinden helfen, welche sich gleich beim Eingange in das für sie so wichtige Gebiet wirklich und scheinbar entgegenstellen, und möge es somit für die Chemie überhaupt den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bestrebt war.

Wiesbaden, im Januar 1846.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Bei der Herausgabe der zweiten Auflage meiner „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ habe ich nicht Ursache gefunden, von den früher befolgten Principien abzuweichen. — Das Buch in seiner jetzigen Gestalt ist daher in der Hauptsache ein unveränderter Abdruck der ersten Auflage. Veränderungen habe ich nur da vorgenommen, wo sich in Folge neuer Untersuchungen frühere Angaben mit Gewissheit verbessern liessen. Sie beziehen sich jedoch nur auf Einzelnheiten, z. B. auf die Atomgewichte des Chroms und Goldes, auf die Bestimmung des Kobalts etc.

Wiesbaden, im November 1846.

Vorrede zur dritten Auflage.

In dem kurzen Zeitraume, welcher zwischen dem Erscheinen der beiden ersten Auflagen der vorliegenden „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ lag, war auf dem Gebiete der analytischen Chemie nur wenig Neues zu Tage gefördert worden, und es konnte daher die zweite Auflage ein fast unveränderter Abdruck der ersten sein. — Zwischen der zweiten und dritten Auflage aber liegen sechs Jahre und zwar für die chemische Analyse in hohem Grade fruchtbringende. Es fallen in sie nicht allein die zahlreichen und wichtigen Arbeiten H. Rose's, welche derselbe zum Zwecke der Herausgabe seines klassischen Werkes „Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie“ angestellt hat, sondern auch sehr viele und bedeutende Anderer; wie sich denn die Zahl der Kräfte überhaupt sehr gemehrt hat, die zur gemeinsamen Förderung aller Zweige der Chemie thätig sind. — Von besonderer Wichtigkeit für den genannten Zeitraum war namentlich noch der Aufschwung, welchen die Maassanalyse während desselben genommen hat. Benutzte man auch früher maassanalytische Methoden, so standen solche doch ziemlich vereinzelt da und wurden mehr bei technischen Gehaltsbestimmungen als bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt, — während jetzt das Streben der Zeit dahin geht, auch bei letzteren mit Hülfe der Maassanalyse, unbeschadet der Genauigkeit, ungleich rascher zum Ziele zu kommen, als dies bei Anwendung gewichtsanalytischer Bestimmungsmethoden möglich ist.

Aus dem Gesagten ergiebt sich leicht, dass vorliegende dritte Auflage gänzlich umgearbeitet werden musste, um den Fortschritten der Wissenschaft und ihrem gegenwärtigen Standpunkte zu entsprechen. Die Umarbeitungen, Vermehrungen und Verbesserungen

beziehen sich auf alle Theile des Buches. Ueberall habe ich durch strenge Sichtung und praktische kritische Prüfung die zuverlässigen Methoden zu unterscheiden gesucht von den ungenauen und unpraktischen. Vielfach unterstützt wurde ich bei dieser mühsamen und langwierigen Arbeit durch die Assistenten und Schüler meines Laboratoriums.

Wesentlich erweitert habe ich den speciellen Theil des Buches durch Hinzufügung genau dargelegter Verfahrungsweisen zur Analyse solcher Mineralien und technischen Producte, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, sowie zur Analyse der Düngerarten. Ich habe dies gethan, um auch dem praktischen Bedürfnisse der Fabrikanten, der Berg- und Hüttenleute, sowie der Landwirthe nach Möglichkeit zu genügen.

Was die chemischen Aequivalente anbetrifft, so habe ich mich eifrig bemüht, die wahren Werthe derselben mit Hülfe der darüber erschienenen neueren Arbeiten aufs Genaueste festzustellen; auch wurden — da sich dies ohne alle Volumvermehrung des Buches thun liess — neben die sich auf Sauerstoff = 100 beziehenden Zahlen, die auf Wasserstoff = 1 bezüglichen gesetzt, auf dass nunmehr Jeder diejenigen gebrauchen kann, welche ihm die geeigneteren scheinen oder an welche er gewöhnt ist.

Die Tabellen sind alle — soweit nöthig — neu berechnet und mit der grössten Sorgfalt controlirt und corrigirt.

Wiesbaden, im October 1853.

Vorrede zur vierten Auflage.

Seit der Herausgabe der dritten Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse sind vier Jahre verflossen. Dieser Zeitraum charakterisirt sich im Hinblick auf analytische Chemie namentlich dadurch, dass man versucht hat, gewichtsanalytische Bestimmungsmethoden mehr und mehr zu ersetzen durch maassanalytische, — aber zugleich auch dadurch, dass man mit sichtender Hand bedacht war, unter der Masse von mitgetheilten maass- und gewichtsanalytischen Methoden die brauchbaren zu sondern von den unbrauchbaren.

Beide Bestrebungen haben die chemische Analyse unleugbar gefördert; mit besonderer Freude begrüsse ich aber die letztere, die kritisch sichtende.

War sie früher schon in hohem Grade förderlich und erspriesslich, so ist sie gegenwärtig zum unabweislichen Bedürfnisse geworden. In früherer Zeit nämlich entstanden in der Regel Methoden in dem Maasse als man ihrer bedurfte. Dem, welcher sie aufstellte, musste selbst am meisten daran liegen, dass die Methode gut und zuverlässig sei, denn war sie schlecht, so wurden auch die Analysen schlecht, die er mit ihrer Hülfe ausführte, und der Zweck wurde verfehlt, dem die Methode als Mittel diente.

In der Gegenwart aber jagt man häufig nach Methoden, nicht um sie zu gebrauchen, sondern nur um sie zu publiciren. Da kommen denn natürlich neben guten auch solche zu Tag, die entweder nur in ganz speciellen Fällen oder aber gar nicht brauchbar sind, und die Kritik ist dann genöthigt, die Masse des Erbeuteten zu sichten und zu sondern, damit nicht zuletzt das Gute von dem Schlechten so verdeckt wird, dass man es kaum mehr zu finden weiss.

beziehen
strenge [illegible] Anlei-
Method [illegible] Grunde liegt
prakti[illegible] Richtungen der
und la[illegible] auf die Ge-
Labor[illegible] Anleitung etwas
[illegible] Lehrbuches an-
V[illegible]

Buch[illegible] Material nach Mög-
zur A[illegible] den Vordergrund
beson[illegible] und ganz kurz
wie z[illegible] des Ganzen durch
dem [illegible] praktischen Nutzen des
tenle[illegible] einen wesentlichen
[illegible] weniger brauchbaren,
[illegible] zusammengestellt
eifri[illegible] lernen sie die Irrwege,
erse[illegible] gewöhnlich kurz und
wu[illegible]
thu[illegible] Auflage vorausschicke,
Zah[illegible] der bei Publication neuer
nu[illegible] neue Kräfte anzuspor-
net[illegible] Geschäfte der Kritik ge-

mit

Dr. R. Fresenius.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Erste Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.

Die Operationen §. 1. 11
I. Die Quantitätsbestimmung §. 2. . . . . —
1. Die Gewichtsbestimmung 12
a. Die Wage §. 3 . . . . . —
Richtigkeit derselben §. 4 . . . . . —
Empfindlichkeit derselben §. 5 14
Prüfung derselben §. 6 und §. 7 15
b. Die Gewichte §. 8 17
c. Das Wägen §. 9 19
Regeln dabei §. 10 21
2. Die Volumbestimmung §. 11 23
a. Das Messen der Gase §. 12 24
Richtiges Ablesen §. 13 26
Einfluss der Temperatur §. 14 28
Einfluss des Druckes §. 15 29
Einfluss der Feuchtigkeit §. 16 30
b. Das Messen von Flüssigkeiten §. 17 31
α. Auf Einguss graduirte Messgefässe.
aa. Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.
1. Die Messkolben §. 18 . . . . . —
bb. Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.
2. Der graduirte Cylinder §. 19 33
β. Auf Ausguss graduirte Messgefässe.
aa. Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.

Vorrede

Bei der Herausgabe
g, der im Wesentlich
oe ich mich nun b
egenwart in bester A
hr hin, dass das Bu
berschreiten und hie
ehmen möge.

Ich habe zu de
ichkeit gesichtet,
gestellt, das wenig
behandelt, überall
systematische Da

Ich hoffe hi
Buches erhöht,
Dienst geleistet
ja selbst hie u
und nach ihre
auf welche A
einladend ers

Möchten
dazu dienen,
analytischer
nen, bei de
wissenhaft

Wies

Seite

34
beliebiger Flüssig-
36
Mohrsche Quetschhahn-Bürette §. 21
41
Gay-Lussac'sche Bürette §. 22
42
Descroizilles'sche Bürette §. 23
43
44
46
48
50
53
55
57
58
59
60
61
63
65
66
67
68
—
74
75
76
77
78
80
81
84
85
—
87
89
90
91
Zweiter Abschnitt.
95
—
96
97
—
98
—
100

Seite

Salze.
a. Salze der Alkalien §. 61 101
b. Salze der alkalischen Erden §. 62 102
c. Salze der Oxyde der Schwermetalle §. 63 108
Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege §. 64 104
.. Reagentien zur Maassanalyse §. 65 106
D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Substanzen §. 66 111

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden §. 67 117
A. Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden . . . . . —

Basen der ersten Gruppe.

1. Kali §. 68 119
2. Natron §. 69 121
3. Ammon §. 70 123

Basen der zweiten Gruppe.

1. Baryt §. 71 124
2. Strontian §. 72 126
3. Kalk §. 73 127
4. Magnesia §. 74 129

Basen der dritten Gruppe.

1. Thonerde §. 75 131
2. Chromoxyd §. 76 132

Basen der vierten Gruppe.

1. Zinkoxyd §. 77 133
2. Manganoxydul §. 78 134
3. Nickeloxydul §. 79 136
4. Kobaltoxydul §. 80 137
5. Eisenoxydul u. 6. Eisenoxyd §. 81 139

Basen der fünften Gruppe.

1. Silberoxyd §. 82 141
2. Bleioxyd §. 83 143
3. Quecksilberoxydul u. 4. Quecksilberoxyd §. 84 145
5. Kupferoxyd §. 85 147
6. Wismuthoxyd §. 86 149
7. Cadmiumoxyd §. 87 151

Basen der sechsten Gruppe.

1. Goldoxyd §. 88 . . . . . —
2. Platinoxyd §. 89 152
3. Antimonoxyd §. 90 153
4. Zinnoxydul u. 5. Zinnoxyd §. 91 154
6. Arsenige Säure und Arsensäure §. 92 155
B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen 158

Seite
. 158
. 164
. 166

II. Das 167
sich . . . . . welchen nur eine
1. . . . . enthalten ist . 170
2. . . . . —
3 174
. 176
. 179

. 181
III. A 183
. 185
. 189

. 192
. 194
. 196

. 197
. 199
. 202
. 205
. 207
. 215
. 221

. 222
. 230
. 236
. 237
. 243
. 252
. 255
. 256

. 257
. 258
. 261
. 265
. 267
. 273

Di . . . . . in Verbindungen, in welchen nur
. . . . . ein Metall und ein Metalloid enthalten
. 275

. . . . . —
. . . . . —
. . . . . unterschweflige und Jodsäure §. 131 . 280

. 282
. . . . . §. 133 286

Seite

Dritte Abtheilung.
1. Phosphorsäure.
I. Bestimmung §. 134 287
II. Trennung von den Basen §. 135 295
2. Borsäure §. 136 302
3. Oxalsäure §. 137 305
4. Fluorwasserstoffsäure §. 138 307
Vierte Abtheilung
1. Kohlensäure §. 139 309
2. Kieselsäure §. 140 319
Zweite Gruppe:
1. Chlorwasserstoffsäure §. 141 327
Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande §. 142 . . . 334
2. Bromwasserstoffsäure §. 143 338
Anhang: Bestimmung des freien Broms §. 144 340
3. Jodwasserstoffsäure §. 145 341
Anhang: Bestimmung des freien Jods §. 146 345
4. Cyanwasserstoffsäure §. 147 352
5. Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelmetalle §. 148 357
Dritte Gruppe:
1. Salpetersäure §. 149 365
2. Chlorsäure §. 150 372

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper §. 151 374
I. Die Scheidung der Basen von einander 377
Erste Gruppe:
Trennung der Oxyde der Gruppe I. von einander §. 152 . . . . . —
Zweite Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe II. von denen der Gruppe I. §. 153 . 382
II. Trennung der Oxyde der Gruppe II. von einander §. 154 387
Dritte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von denen der Gruppe I. §. 155. 390
II. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von denen der Gruppe II. §. 156. —
III. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von einander §. 157 395
Vierte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von denen der Gruppe I. §. 158. —
II. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von denen der Gruppe II. §. 159. 396
III. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von denen der Gruppe III. und von einander §. 160 401
IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Kalk- und Bittererde, des Kalis und Natrons §. 161 416
Trennung des Uranoxyds von den Oxyden der Gruppen I.—IV. . . . 421
Fünfte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe V. von denen der Gruppen I. — IV. §. 162 422
II. Trennung der Oxyde der Gruppe V. von einander §. 163 427
Sechste Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe VI. von denen der Gruppen I. — V. §. 164. 436
II. Trennung der Oxyde der Gruppe VI. von einander §. 165 445
II. Die Scheidung der Säuren von einander 450
Erste Gruppe §. 166 451
Zweite Gruppe:
I. Trennung der Säuren der Gruppe II. von denen der Gruppe I. §. 167 . 457
Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschweflig-saure Salze enthalten §. 168 459
II. Trennung der Säuren der Gruppe II. von einander §. 169 460

Einleitung.

Die gesammte chemische Analyse zerfällt, wie wir in der Einleitung zum ersten Theile dieses Werkes gesehen haben, in die qualitative und in die quantitative Analyse. Die Aufgabe der ersteren ist, wie am angeführten Orte bereits erwähnt wurde, die Erforschung der Art, die Aufgabe der letzteren die Ermittelung der Menge der einzelnen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers.

Die qualitative Analyse führt zum Ziele, indem sie uns lehrt, die unbekannten Bestandtheile in schon bekannte Formen überzuführen, so dass wir aus diesen sichere Schlüsse auf jene zu machen im Stande sind. Die quantitative Analyse erfüllt ihre Aufgabe je nach Umständen in oft ganz verschiedener Weise. Fassen wir gleich hier die zwei am meisten von einander abweichenden Methoden ins Auge, so begegnen wir der Gewichtsanalyse und der Maassanalyse. Beide erstreben denselben Zweck, aber sie schlagen ganz verschiedene Wege ein.

Die Gewichtsanalyse lehrt uns die ihrer Art nach bekannten Bestandtheile der zu untersuchenden Körper in Formen oder Verbindungen bringen, welche erstens eine scharfe Gewichtsbestimmung zulassen und die ferner in Bezug auf das Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile aufs Genaueste bekannt sind.

Diese Formen oder Verbindungen der Körper, welche sich den angegebenen Eigenschaften zufolge zur Quantitätsbestimmung eignen, sind entweder Educte aus der analysirten Verbindung oder dem zerlegten Gemenge, oder es sind Producte. Im ersteren Falle ist das gefundene Gewicht des educirten Bestandtheiles der directe Ausdruck der Menge, in welcher er in dem untersuchten Körper enthalten war, im anderen Falle ergiebt sich uns die wirkliche Menge des in einer neuen Verbindung abgeschiedenen Bestandtheiles (die Quantität, in welcher er im

untersuchten Körper ursprünglich enthalten war) nicht direct, sondern erst durch eine einfache Berechnung. Ein Beispiel diene zur Erläuterung.

Gesetzt, wir wollten im Quecksilberchlorid die Menge des Quecksilbers bestimmen, so könnten wir dieses erstens, indem wir aus der Lösung des Quecksilberchlorids das Quecksilber z. B. durch Zinnchlorür regulinisch ausfällten; wir könnten es ferner, indem wir die Lösung mit Schwefelwasserstoff niederschlügen und das gefällte Quecksilbersulfid dem Gewichte nach bestimmten. 100 Theile Quecksilberchlorid bestehen aus 73,83 Quecksilber und 26,17 Chlor; bei absolut genauer Ausführung müssen wir demnach durch Fällung mit Zinnchlorür von 100 Theilen Quecksilberchlorid 73,83 Thle. metallisches Quecksilber erhalten; bei gleich genauer Ausführung der anderen Methode würden wir von derselben Menge Quecksilberchlorid 85,638 Thle. Quecksilbersulfid bekommen. Im ersteren Falle finden wir demnach die Zahl 73,83 (das ist die Menge des Quecksilbers, welche in der zur Analyse verwendeten Quantität Quecksilberchlorid enthalten war) direct, im zweiten Falle müssen wir sie erst durch die folgende einfache Gleichung ermitteln: 100 Thle. Quecksilbersulfid enthalten 86,213 Quecksilber, wie viel enthalten 85,638 Thle.; — $x = 73,83$. —

Als unumgänglich nothwendige Eigenschaften der Formen und Verbindungen, welche bei der Gewichtsanalyse dienen sollen, sind also festzuhalten, dass sie erstlich genaues Wägen zulassen, und dass sie ferner ihrer Zusammensetzung nach bekannt sind. Fehlt jene Eigenschaft, so ist genaue Ausführung der Analyse an und für sich unmöglich, fehlt diese, so mangelt, im Falle man mit producirten Verbindungen zu thun hat, der zur Aufstellung der Rechnung nothwendige Ausgangspunkt. —

Die Maasanalyse beruht auf einem ganz anderen Principe als die Gewichtsanalyse. Sie lehrt die Menge eines Körpers dadurch finden, dass man ihn aus einem bestimmten Zustande in einen anderen ebenfalls bestimmten überführt und zwar mit Hülfe einer Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerthe und unter Umständen, welche das Ende der Ueberführung deutlich erkennen lassen. — Wählen wir auch hier ein Beispiel zur Versinnlichung. Uebermangansaures Kali zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösung gesetzt, führt das Eisenoxydul sofort in Oxyd über, indem die durch ihre intensive Farbe ausgezeichnete Uebermangansäure Sauerstoff abgiebt und in Manganoxydul übergeht, welches sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zu farblosem schwefelsauren Manganoxydul verbindet. — Tröpfeln wir daher zu einer Eisenoxydul enthaltenden angesäuerten Flüssigkeit eine Lösung von übermangansaurem Kali, so verschwindet die rothe Farbe desselben beim Umrühren längere Zeit hindurch. Endlich aber kommt ein Zeitpunkt, in welcher die Färbung, die durch den zuletzt hinzugekommenen Tropfen erzeugt worden ist, nicht wieder verschwindet; es ist der Moment, in welchem alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist.

Stellen wir nun den Wirkungswerth der Lösung des übermangan-

sauren Kalis fest, wie dies geschieht, indem wir sie auf eine bekannte Menge gelösten Eisenoxyduls wirken lassen, ermitteln wir also z. B., dass 100 Theile derselben genau 2 Theile Eisenoxydul in Oxyd verwandeln, so können wir nunmehr mit dieser Auflösung von übermangansaurem Kali auch eine jede Lösung prüfen, die eine uns unbekannte Menge Eisenoxydul enthält; denn gebrauchten wir zur Oxydation einer solchen gerade 100 Theile der Lösung des übermangansauren Kalis, so enthielte die Eisenlösung genau 2 Theile Eisenoxydul, gebrauchten wir dagegen nur 50 Theile, so enthielte sie 1 Theil Eisenoxydul. — Indem man also die Menge der Lösung des übermangansauren Kalis bestimmt, findet man die ihr proportionale Menge des Eisenoxyduls.

Weil man nun die verbrauchte Quantität der wirkenden Flüssigkeit durch Abmessen und nicht durch Abwägen zu bestimmen pflegt, so nennt man diese Art der Analyse Maassanalyse. Sie lässt das zu erstrebende Ziel gewöhnlich weit rascher erreichen als die Gewichtsanalyse.

Der Begriff und die Aufgabe der quantitativen Analyse wäre nunmehr festgestellt, ebenso die Art, auf welche sie im Allgemeinen ihre Aufgabe erfüllt. Ehe wir weiter gehen, müssen vor Allem die Eigenschaften in Betracht gezogen werden, welche denen zukommen müssen, die quantitativen Analysen mit Erfolg obliegen wollen. Diese Eigenschaften sind von dreierlei Art; erstens nämlich werden theoretische Kenntnisse, zweitens manuelle Geschicklichkeit und drittens strenge Gewissenhaftigkeit erfordert.

Was nun zuerst das Wissen betrifft, so muss zu den Vorkenntnissen, welche wir als zum Studium der qualitativen Analyse erforderlich anführten, das Innehaben dieser letzteren hinzukommen. Fügen wir alsdann noch genaue Kenntniss der stöchiometrischen Gesetze, sowie Gewandtheit in der Ausführung von in der Regel einfachen Rechnungen bei, so haben wir die Summe der zum Beginn des Studiums der quantitativen Analyse nöthigen Vorkenntnisse. Sie befähigen uns, im Verlaufe desselben die Methoden kennen und verstehen zu lernen, nach welchen Körper ihrem Gewichte nach bestimmt oder geschieden werden, — sie machen es uns möglich, die Berechnungen auszuführen, durch welche wir aus den analytischen Resultaten die Zusammensetzung der Verbindungen nach Aequivalenten finden können und durch die wir andererseits die Richtigkeit der angewendeten Trennungsmethoden zu prüfen, die gefundenen Resultate zu controliren vermögen.

Mit dem Wissen muss das Können sich vereinigen. — Dieser Satz gilt im Allgemeinen bei den gesammten angewandten Wissenschaften; wenn er aber bei irgend einer insbesondere hervorgehoben zu werden verdient, so ist es bei der quantitativen Analyse der Fall. Mit den gründlichsten Kenntnissen ausgerüstet, ist man nicht im Stande zu bestimmen, wie viel Kochsalz in einer Lösung ist, wenn man nicht eine Flüssigkeit aus einem Gefäss in ein anderes giessen kann, ohne dass

etwas wegspritzt oder ein Tropfen am Rande des Gefässes hinabläuft u. s. w. — Die Hand muss sich die Fähigkeit erwerben, die bei quantitativen Analysen vorkommenden Operationen mit Umsicht und Geschick auszuführen, eine Fähigkeit, welche einzig und allein durch praktische Uebung erworben werden kann. —

Das Wissen und Können muss das Wollen, das redliche Streben nach der Wahrheit, die strengste Gewissenhaftigkeit ergänzen. — Jeder, der sich nur einigermaassen mit quantitativen Analysen beschäftigt hat, weiss, dass sich, besonders am Anfange, zuweilen Fälle ereignen, in denen man Zweifel hegt, ob das Resultat genau ausfallen wird, oder in denen man gewiss ist, dass es nicht sehr genau ausfallen kann. Bald ist ein wenig verschüttet worden, bald hat man durch Decrepitation einen Verlust erlitten, — bald zweifelt man, ob man sich im Wägen nicht geirrt habe, — bald stimmen zwei Analysen nicht recht überein. In solchen Fällen handelt es sich darum, dass man die Gewissenhaftigkeit habe, die Arbeit alsobald noch einmal zu machen. Wer diese Selbstüberwindung nicht hat, wer Mühe scheut, wo es sich um Wahrheit handelt, wer sich auf schätzen und muthmassen einlässt, wo es die Erlangung positiver Gewissheit gilt, dem muss Fähigkeit und Beruf zur Ausführung quantitativer Analysen ebenso gut abgesprochen werden, als wenn es ihm an Kenntnissen oder Geschicklichkeit gebräche. Wer seinen Arbeiten selbst nicht volles Vertrauen schenken, wer auf seine Resultate nicht schwören kann, der mag immerhin zu seiner Uebung analysiren, nur hüte er sich, seine Resultate als sicher zu veröffentlichen oder anzuwenden, es dürfte ihm nicht zum Vortheil, der Wissenschaft aber würde es nur zum Nachtheil gereichen.

Fragen wir nun, mit welchen Körpern sich die quantitative Analyse beschäftige, so können wir, abgesehen davon, dass in der vorliegenden Anleitung nur die in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft vorkommenden Stoffe berücksichtigt werden, allgemeinhin antworten, sie beschäftige sich mit Allem, was überhaupt körperlich sei. Will man aber eintheilen, so kann man, ohne die Materie specieller ins Auge zu fassen, sagen, sie beschäftige sich einerseits mit der Analyse von gemengten Substanzen, andererseits mit der Zerlegung chemischer Verbindungen. So unbegründet diese Eintheilung auch auf den ersten Blick erscheinen mag, so muss sie doch festgehalten werden, wenn wir uns von dem Werthe und Nutzen der quantitativen Analyse ein klares Bild verschaffen wollen; sie muss es um so mehr, da in den beiden Fällen der Zweck der Analyse ein verschiedener ist, da in beiden die Richtigkeit der Analysen auf verschiedene Art controlirt wird, und da die quantitative Analyse im einen Falle, man kann so sagen, in der Regel der Wissenschaft, im anderen Falle aber im Durchschnitt Zwecken des Lebens dient. Analysire ich z. B. die Salze einer Säure, so kann ich aus den Resultaten die Constitution der Säure, ihr Mischungsgewicht, ihre Sättigungscapacität u. s. w. finden, oder mit anderen Worten, ich

kann eine Reihe von Fragen beantworten, welche für die Theorie von Wichtigkeit sind. Analysire ich hingegen Schiesspulver, Metalllegirungen, gemengte Arzneimittel, Pflanzenaschen u. s. w., so ist mein Zweck ein anderer, ich will alsdann durch meine Resultate keine theoretischen Fragen der Chemie lösen, sondern ich strebe danach, entweder Künsten und Gewerben, oder auch anderen Wissenschaften einen Dienst zu leisten. Will ich meine Resultate einer Controle unterwerfen, so kann ich im ersten Falle meistens den Weg der stöchiometrischen Berechnung wählen, im letzteren aber müssen die Resultate durch Wiederholung der Analyse Bestätigung erhalten.

Wenn wir das eben Angeführte richtig erwägen, so muss uns die ausserordentliche Wichtigkeit der quantitativen Analyse klar vor Augen treten, es muss uns deutlich werden, wie sie die Chemie erst zur Wissenschaft gemacht hat, indem sie uns die Ausgangspunkte zur Ermittelung der Gesetze bot, nach welchen sich die Elemente vereinigen und umsetzen. Die ganze Stöchiometrie ist auf ihre Resultate gegründet, alle rationellen Ansichten über die Constitution der Verbindungen stützen sich darauf, als auf die einzige feste und sichere Basis. —

Für die Chemie als Wissenschaft ist sonach die quantitative Analyse der stärkste und mächtigste Hebel, für die Chemie in ihrer Anwendung auf das Leben, auf andere Wissenschaften, Künste und Gewerbe ist sie es in nicht geringerem Grade. Dem Mineralogen giebt sie Aufschluss über die wahre Natur der Mineralien, sie giebt ihm Haltpunkte zur Erkennung und Eintheilung derselben; dem Physiologen ist sie ein nicht zu entbehrendes Hülfsmittel; der Landwirthschaft ist daraus bereits grosser Vortheil erwachsen, ungleich grösserer aber steht für sie noch in Aussicht. Der Nutzen, den sie der Medicin und Pharmacie, sowie der Industrie und dem Handel direct und indirect gewährt, bedarf am wenigsten der Auseinandersetzung. — Jede Wirkung aber hat ihre Gegenwirkung. Die quantitative Analyse gab der Stöchiometrie ihre Begründung, die stöchiometrischen Gesetze aber geben uns ein Mittel ab, die Resultate der Analysen auf eine Weise zu controliren, wodurch sie erst den Grad von Zutrauen erhalten konnten, welchen wir ihnen jetzt in den meisten Fällen zu schenken berechtigt sind. — Die quantitative Analyse förderte die Industrie, dafür erhalten wir jetzt Platin-, Glas- und Porzellangefässe, Kautschukwaaren u. s. w. von einer Vollkommenheit und Zweckmässigkeit, ohne welche eine so genaue Ausführung chemischer Analysen, wie wir sie jetzt gewohnt sind, ausserordentlich schwierig, um nicht zu sagen unmöglich wäre.

So sehr aber auch hierdurch die quantitative Analyse erleichtert wird, und so bedeutend auch durch die Vervollkommnung der Maassanalyse viele Bestimmungen abgekürzt werden, so bleibt doch die quantitative Analyse immerhin ein sehr zeitraubendes Geschäft, besonders da man von Anfang bei ihrer Ausführung nicht Vielerlei zugleich vornehmen kann, ohne die Genauigkeit des Resultats mehr oder weniger zu

beeinträchtigen. Jedem, der sich mit ihrer Erlernung beschäftigen will, rathe ich daher, sich mit einem gehörigen Vorrath von Geduld zu wappnen, damit sie ihm auf dem Wege alsdann nicht mangle.

Die Erwerbung der nothwendigen Sicherheit in der quantitativen Analyse, die Aneignung des unentbehrlichen, auf erhaltene Resultate gegründeten Selbstvertrauens ist ein Ziel, welches nicht stürmend erreicht werden kann, sondern zu dem man nur allmählich und Schritt vor Schritt gelangt. — So mechanisch und somit ermüdend und langweilig nun aber auch die Ausführung zuweilen erscheinen mag, so lohnend sind gute Resultate, so unangenehm freilich andererseits ungenaue. Wer sich daher das Studium der quantitativen Analyse zu einem nach Möglichkeit angenehmen machen will, der bestrebe sich, durch strenges, fast scrupulöses Einhalten aller Bedingungen, gleich von Anfang, wenn auch mit grösserem Zeitaufwande, gute Resultate zu erhalten. Ich kenne kaum einen aus praktischen Arbeiten unmittelbar hervorgehenden Lohn, welcher angenehmer wäre als der, recht übereinstimmende Analysen, recht genaue Resultate zu erhalten. Sie tragen ihren Lohn in sich und sind, selbst abgesehen von den dadurch zu erreichenden Zwecken, eine schöne Genugthuung für die verwendete Zeit und Mühe.

Die Körper, mit denen wir uns in dieser Anleitung beschäftigen werden, sind folgende:

I. Metalloide.

Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, (Selen), Phosphor, Chlor, Jod, Brom, Fluor, Stickstoff, Bor, Kiesel, Kohlenstoff.

II. Metalle.

Kalium, Natrium, (Lithium), Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Chrom, (Titan), Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, (Uran), Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium, (Palladium), Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen, (Molybdän).

Die in Klammern eingeschlossenen Elemente werden anhangsweise und kürzer behandelt, als die übrigen.

Bevor wir nun zur Betrachtung des Einzelnen übergehen, ist es vor Allem nothwendig, eine deutliche Uebersicht über das ganze Gebiet, über die Summe des zu Erlernenden zu erlangen. Diese Uebersicht gewinnen wir, indem wir die dem Werke zu Grunde liegende Eintheilung ins Auge fassen.

Es zerfällt vor Allem in drei Hauptabtheilungen. Die erste handelt von der quantitativen Analyse im Allgemeinen und bespricht in zwei Unterabtheilungen zuerst die Ausführung, sodann die Berechnung der Analysen, — die zweite umfasst die Darlegung specieller analytischer Methoden, und die dritte enthält eine Anzahl sorgfältig aus-

gewählter Aufgaben, welche bei Erlernung der quantitativen Analyse zweckmässig zu Grunde gelegt werden können.

Ein klares Bild dieser Eintheilung wird die folgende Uebersicht gewähren.

I. Allgemeiner Theil.

A. Ausführung der Analyse.
1. Operationen.
2. Reagentien.
3. Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.
4. Gewichtsbestimmung der Körper in einfachen Verbindungen.
5. Trennung der Körper.
6. Organische Elementaranalyse.

B. Berechnung der Analyse.

II. Specieller Theil.

1. Analyse der natürlichen Gewässer, insbesondere der Mineralwasser.
2. Analyse solcher Mineralien und technischen Producte, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth.
3. Analyse der Pflanzenaschen.
4. Analyse der Bodenarten.
5. Analyse der Düngerarten.
6. Analyse der atmosphärischen Luft.

III. Uebungsaufgaben.

Anhang.
1. Analytische Belege.
2. Tabellen zur Berechnung der Analysen.

Erste Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die meisten der bei quantitativen chemischen Analysen vorkommenden Operationen sind ihrem Begriff und ihrer Aufgabe nach bereits in dem ersten Abschnitte des propädeutischen Theiles meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse abgehandelt worden; wir haben daher hier nur die der quantitativen Analyse eigenthümlichen in Betracht zu ziehen, wobei uns zugleich Gelegenheit gegeben sein wird, auf das aufmerksam zu machen, was, in Erwägung des besonderen Zwecks, bei der Ausführung der allgemeinen chemischen Operationen berücksichtigt werden muss. — Operationen, welche nur bei gewissen besonderen Bestimmungs- oder Scheidungsmethoden vorkommen, werden nicht hier, sondern unten an den betreffenden Stellen besprochen.

§. 2.

I. Die Quantitätsbestimmung.

Die Quantitätsbestimmung der Körper geschieht bei der chemischen Analyse in der Regel durch Wägen, bei Gasen und Flüssigkeiten in vielen Fällen durch Messen. Die Richtigkeit der Resultate ist von der Genauigkeit des Wägens und Messens sowohl des zur Untersuchung verwendeten Körpers, als auch der erhaltenen Educte oder Producte oder der bei Maassanalysen gebrauchten wirkenden Flüssigkeiten geradezu abhängig; es muss daher beiden Operationen von Seiten des Analytikers

die grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes mag es entschuldigen, wenn wir demselben etwas mehr Raum gestatten, als es vielleicht die Consequenz erheischt.

§. 3.

1. Die Gewichtsbestimmung.

Die genaue Ausführung dieser Operation wird durch den Besitz einer guten Wage und richtiger Gewichte bedingt. Bevor wir daher das bei dem Wägen selbst zu Bemerkende in Betracht ziehen, müssen wir vor Allem die Apparate dazu näher ins Auge fassen.

a. Die Wage.

Wenngleich die Theorie der Wage in das Gebiet der Physik und daher eine ausführliche Auseinandersetzung derselben nicht hierher gehört, so dürfte doch eine Hervorhebung dessen, was man vor Allem im Gedächtnisse haben muss, sowohl wenn man eine Wage auf ihre Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken prüfen, als auch wenn man beim Wägen sich vor Fehlern sicher stellen will, nicht am unrechten Orte sein. Die Erfahrung spricht dafür, dass nicht alle jungen Chemiker davon die nöthige völlig klare Anschauung haben.

Die Brauchbarkeit und Güte einer Wage ist von zwei Punkten abhängig, nämlich erstens von ihrer Richtigkeit und zweitens von ihrer Empfindlichkeit.

§. 4.

Die Richtigkeit einer Wage ist durch folgende Umstände bedingt:

α. Die Drehungsaxe der Wage muss über ihrem Schwerpunkte liegen. — Dieser Umstand bedingt weniger die Richtigkeit einer Wage, als vielmehr die Thatsache, dass man mit einer Wage überhaupt wägen kann. Denn fiele der Schwerpunkt der Wage in die Drehungsaxe, wäre also die Schwere des ganzen Systems gleichförmig um dieselbe vertheilt, so würde ja die Wage bei gleicher Belastung beider Schalen in jeder Stellung verharren, die sie bekäme; es wäre ja alsdann kein Grund vorhanden, warum der Wagbalken horizontale Lage annehmen sollte, die Wage würde nicht schwingen, das Wägen wäre somit unmöglich. — Fiele aber der Schwerpunkt gar über die Drehungsaxe, so wäre es kaum möglich, den Wagbalken horizontal zu stellen, das heisst, er würde in dieser Lage nur so lange beharren, als sich der Schwerpunkt ganz senkrecht über der Axe befände. Jede Belastung auf der einen Seite, jeder Hauch oder Anstoss, der dieses Balanciren störte, würde zur Folge haben, dass der Wagbalken auf die eine Seite fiele, ohne in

seine ursprüngliche Stellung zurückzukehren. — Fällt aber der Schwerpunkt unter die Drehungsaxe, so muss der Wagbalken bei gleicher Belastung der Schalen horizontale Lage annehmen. Die Wage stellt ja alsdann ein Pendel dar, dessen Länge gleich der Länge der Linie ist, welche den Schwerpunkt mit dem Stützpunkt verbindet, und dessen Richtungslinie mit dem Wagbalken in jeder Stellung desselben rechte Winkel bildet. Wie nun eine an einem Faden aufgehängte Kugel, wenn sie einen Anstoss erhält, nach vollendeten Schwingungen stets wieder senkrecht unter den Aufhängepunkt zu stehen kommt, so muss auch eine Wage, welche einmal ins Gleichgewicht gesetzt ist, wenn sie einen Anstoss bekommt, immer wieder in die ursprüngliche Gleichgewichtsstellung zurückkehren, das heisst, ihr Schwerpunkt muss senkrecht unter den Stützpunkt fallen, ihr Balken folglich die wagerechte Stellung einnehmen.

Um aber die Kraft richtig zu beurtheilen, mit der dies geschieht, darf man nicht vergessen, dass sie kein einfaches, sondern ein zusammengesetztes Pendel ist, d. h. ein solches, bei dem sich nicht ein, sondern viele materielle Punkte um den Drehpunkt bewegen. Die träge zu bewegende Masse ist also gleich der Summe derselben, die bewegende Kraft aber gleich der Differenz, um welche die unter der Drehungsaxe liegenden mehr betragen, als die darüber befindlichen.

β. Die Aufhängepunkte der Wagschalen müssen mit der mittleren Drehungsaxe in einer Ebene liegen; denn fallen sie über dieselbe, so wird bei zunehmender Belastung der Schalen der Schwerpunkt des ganzen Systems, welcher ursprünglich unter der Drehungsaxe liegt, fortwährend in die Höhe rücken, er wird sich dem Stützpunkte fortwährend nähren; denn das Gewicht, welches auf die Schalen drückt, vereinigt sich ja in den relativ hochgelegenen Aufhängepunkten derselben. Bei einem gewissen Maass der Belastung wird sonach die Wage plötzlich zu schwingen aufhören, nämlich dann, wenn der Schwerpunkt bis in den Stützpunkt hinaufgerückt ist; bei noch grösserer Belastung wird der Schwerpunkt über den Stützpunkt fallen, die Wage wird überschnappen. — Sind hingegen die Aufhängepunkte der Schalen tiefer gelegen als der Stützpunkt, so wird der Schwerpunkt des Systems bei zunehmender Belastung der Schalen fortwährend tiefer rücken, die Pendellinie wird somit verlängert, es wird grössere Kraft erfordert, das längere Pendel nunmehr zu gleichem Ausschlag zu bringen, die Wage wird bei wachsender Belastung mehr und mehr unempfindlich und träge. — Liegen aber alle drei Schneiden in einer Ebene, so hat zunehmende Belastung zwar eine fortwährende Näherung des Schwerpunktes zum Stützpunkt zur Folge, niemals aber kann er ihn ganz erreichen, niemals wird die Wage ganz zu schwingen aufhören, ebensowenig wird ihre Empfindlichkeit abnehmen, sie wird im Gegentheile gesteigert, eine Steigerung, welche jedoch durch andere Umstände compensirt wird. —

γ. Der Wagbalken muss eine solche Festigkeit und Starrheit haben, dass er bei dem Maximum des Gewichts, womit

die Wage hinsichtlich ihrer ganzen Construction überhaupt belastet werden darf, durchaus keine merkliche Biegung erleidet, — denn biegt sich der Balken, so kommen die Endschneiden ja tiefer zu liegen, als die Mittelschneide, die Wage wird also bei zunehmender Belastung fortwährend träger werden, wie wir soeben gesehen haben. Durch zweckmässige Construction des Balkens muss diesem Uebelstande daher vorgebeugt sein. Die geeignetste Form desselben ist die eines gleichschenkeligen, stumpfwinkeligen Dreiecks, oder einer Raute.

δ. Die Arme der Wage müssen gleichlang, d. h. die Aufhängepunkte der Schalen müssen gleichweit vom mittleren Stützpunkte entfernt sein, — denn ist die Entfernung eine ungleiche, so wirkt ja, wenn man beide Schalen mit zwei gleichen Gewichten belastet, das eine an einem längeren Hebelarm, folglich wird die Wage alsdann nicht einstehen, sondern nach der Seite des längeren Arms ausschlagen.

§. 5.

Die Empfindlichkeit einer Wage hängt vorzüglich von drei Umständen ab.

α. Die Reibung der Schneiden auf ihren Pfannen muss möglichst gering sein, — was sowohl durch die Form beider, als auch durch das Material, aus dem sie gemacht sind, bedingt ist. Die Schneiden müssen von gutem Stahl, die Pfannen können aus demselben gearbeitet sein; besser ist es aber, wenn wenigstens die mittlere Schneide auf Steinunterlagen und zwar völlig ebenen liegt. Um es sich klar zu machen, warum auch die Endschneiden so wenig wie möglich Reibung haben dürfen, braucht man sich nur zu erinnern, was vorgehen würde, wenn die Schalen an starren Stäben in unbeweglichen Punkten befestigt wären. Eine Wage könnte dann unmöglich empfindlich sein; denn legte man auf die eine Seite ein Gewicht, so würde dies zwar Veranlassung sein, dass sich die belastete Schale senkte, dass man also einen Ausschlag erhielte; diese Veranlassung würde aber alsobald dadurch compensirt werden, dass sich die belastete Schale, da sie mit dem Balken fortwährend einen rechten Winkel zu machen gezwungen ist, nach innen, die entgegengesetzte aber nach aussen richtete, wodurch begreiflicherweise die Wage in der Art ungleicharmig würde, dass das aufgelegte Gewicht am kürzeren Arm wirkte. — Je grösser nun die Reibung an den Endschneiden ist, um so mehr nähert sich die Wage dem beschriebenen Zustande, um so unempfindlicher muss sie folglich werden.

β. Der Schwerpunkt der Wage muss dem Stützpunkte möglichst nahe liegen. — Je näher er demselben liegt, um so kürzer wird ja das Pendel. Wie nun eine an einem kleinen Faden aufgehängte Kugel durch gleichen Anstoss in einem weit grösseren Winkel von ihrer senkrechten Lage entfernt wird, als eine an einem langen Faden befindliche, so muss ja auch eine Wage durch ein gleiches Uebergewicht auf

der dergl. ganz genau ins Gleichgewicht und beschwert
ie Schale mit einem Milligramm. Soll die Wage brauch-
so muss sie einen deutlichen beträchtlichen Ausschlag
Gute chemische Wagen zeigen noch $^1/_{10}$ Milligramm an.
schwere die Wage auf beiden Seiten mit dem Maximum
wichte, welche sie nach ihrer ganzen Construction zu tragen
mt ist, mache die Schalen völlig gleich und lege alsdann
die eine 1 Milligramm. Der zu erhaltende Ausschlag muss
m 1 erhaltenen etwa gleich sein. (Bei den meisten Wagen
er etwas kleiner.)

an bringe die Wage (wenn nöthig) durch eine während des gan-
n Versuchs unverrückt bleibende Tara in völliges Gleichgewicht,
ege alsdann auf jede der beiden Schalen ein gleichnamiges Ge-
wicht, z. B. 50 Gramm, und bringe die Wage nöthigenfalls durch
zugelegte kleine Gewichte völlig ins Gleichgewicht. Alsdann ver-
tausche man die Gewichte, so dass dasjenige, welches zuvor auf
der linken Schale lag, nunmehr auf die rechte kommt und um-
gekehrt, und beobachte, ob sich ein Ausschlag zeigt. Eine völlig
gleicharmige Wage darf keinen zeigen.

4) Man bringe die Wage völlig ins Gleichgewicht, arretire sie als-
dann, lasse wieder schwingen bis zum Einstehen und wiederhole
dies öfter. Eine gute Wage wird natürlich immer wieder völliges
Gleichgewicht zeigen. Eine solche, deren Endschneiden dem dar-
auf ruhenden Haken zu viel Spielraum gewähren, so dass er seine
Lage ein wenig ändern kann, zeigt merkliche Differenzen. Dieser
Fehler ist nur bei manchen Constructionen möglich.

Von diesen Proben muss eine brauchbare Wage die erste, zweite
und letzte bestehen, eine geringe Ungleicharmigkeit hingegen schadet
wenig, da sich die Fehler, welche daraus hervorgehen können, durch
die Art des Wägens völlig beseitigen lassen.

Da die Empfindlichkeit einer Wage sehr rasch abnimmt, wenn die Stahlschneiden durch Oxydation anlaufen, so sollten feine Wagen nie im Laboratorium, sondern immer in einem besonderen Zimmer aufgestellt werden. — Ausserdem ist es zweckmässig, ein mit geglühter Pottasche halb gefülltes Gefäss in den Kasten der Wage zu stellen, um die Luft in demselben trocken zu erhalten. Dass die Pottasche, sobald sie feucht geworden ist, wieder ausgeglüht werden muss, versteht sich von selbst.

§. 8.

b. Die Gewichte.

Es ist an und für sich völlig gleichgültig, welche Einheit den anzuwendenden Gewichten zu Grunde liegt. Die grosse Bequemlichkeit

jedoch, welche das Grammgewicht beim Aufschreiben, sowie bei den Rechnungen mit Bruchtheilen gewährt, hat veranlasst, dass sich die meisten Chemiker keines anderen als des erwähnten bedienen.

Ob das Gramm, seine Multipla und Bruchtheile in der That einem normalen Grammgewichte völlig gleichkommen oder nicht, ist für den wissenschaftlichen Gebrauch in der Regel gleichgültig *), — absolut nothwendig aber ist es, dass die Gewichte unter sich genau übereinstimmen, das heisst, dass 1 Milligramm wirklich genau der tausendste, 1 Centigramm genau der hundertste Theil, das Fünfgrammstück genau das Fünffache etc. des Grammstückes ist.

Ehe ich von der Prüfung der Gewichte auf ihre Richtigkeit in diesem Sinne spreche, mache ich noch auf folgende Punkte aufmerksam:

1) Gewichte, welche von 50 Gramm herab bis auf 1 Milligramm gehen, sind für bei weitem die meisten Zwecke völlig ausreichend.
2) Es ist nothwendig, dass die Gewichte in einem gut schliessenden Etui aufbewahrt werden, und zweckmässig, wenn auch von den kleinen Gewichten jedes ein abgesondertes Fach hat.
3) In Bezug auf die Form der Gewichte bemerke ich, dass mir die der sogenannten Berliner Gewichte (aus den Werkstätten von Oertling, Kleiner etc.) für häufigen Gebrauch die zweckmässigste scheint. Die grösseren Gewichte bilden Cylinder mit oben befindlicher Handhabe, die kleinen viereckige, an einem Eck aufgebogene Blechstücke. Zweckmässig ist es, wenn das Blech, aus dem sie gefertigt sind, nicht zu dünn und die Gefache, in denen sie liegen, nicht zu klein sind, denn im anderen Falle bekommen sie, meist schon nach kurzem Gebrauche, ein zerknittertes und unkenntliches Aussehen. Jedes Gewicht (die Milligramme ausgenommen) muss deutlich bezeichnet sein.
4) In Bezug auf das Material bemerke ich, dass, wenn sich auch Bergkrystall zur Darstellung von Normalgewichten am besten eignen mag, er doch zur Anfertigung der zum Gebrauch bei chemischen Arbeiten bestimmten Gewichte der Kostspieligkeit und der unbequemen Form der Stücke halber minder passend erscheint. — Gewichte von Platin würden, wenn sie nicht zu theuer wären, ihrer Unveränderlichkeit halber sicher allgemein im Gebrauch sein; in der Regel begnügt man sich damit, die Gewichte von 1 oder 0,5 Gramm herab von Platinblech, die anderen von Messing zu machen. — Solche Gewichte müssen gegen saure etc. Dämpfe sorgfältig geschützt werden, wenn sie richtig bleiben sollen, auch dürfen sie

*) Wünschenswerth wäre es übrigens doch, wenn die Mechaniker, welche sich mit Anfertigung zu chemischem Gebrauche bestimmter Grammgewichte beschäftigen, bemüht wären, in den Besitz normaler Grammgewichte zu kommen. Es ist denn doch in vielen Fällen störend, wenn die gleichnamigen Gewichte aus verschiedenen mechanischen Werkstätten ganz erheblich differiren, wie ich dies oft *gefunden* habe.

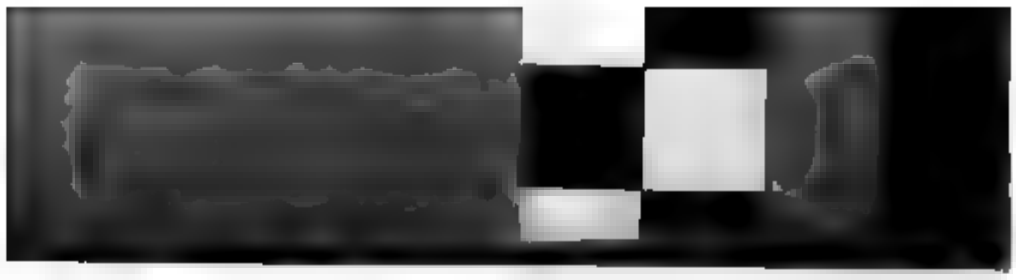
müssen stets mit einer feinen
ır aber ist die Meinung, dass
ıten sind (es lässt sich dies auf
·rauchar seien. Ich habe viele
ı und dieselben unter einander
ung gefunden wie vorher. Der
.n bedingt, ist so unendlich dünn,
ewichtsdifferenz selbst auf sehr fei-
.ı ist. — Sehr zweckmässig ist es,
letzten Justiren galvanisch zu ver-

e auf ihre Uebereinstimmung unter
Weise vorgenommen. Nur folgender-
·hte Resultat:
ıle einer fein ziehenden Wage 1 Grm.
·legen einer beliebigen Tara (Messing-
Papier, was Feuchtigkeit anzieht) völlig
ımt man das Gramm weg, vertauscht es
ıstücken, dann mit derselben Gewichts-
ıd beobachtet jedesmal, ob die Wage einen
In gleicher Weise vergleicht man sodann,
.el wiegt als 2 einzelne Gramme, das Fünf
; einzelnen Gramme und das Zweigramm
·o viel als 10 Gramme in kleinem Gewicht
·ht brauchbar sein, so dürfen sich bei den
iner $^1/_{10}$ Milligramm ausschlagenden Wage
·n; bei Vergleichung der grösseren Gewichte
Differenzen von $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Milligramm eher
man seine Anforderungen höher, so muss man
·ie Gewichte selbst zu justiren; denn die aus
·hr renommirter Mechaniker hervorgehenden
selten die Probe bestehen. — Ich mache dar-
ı die Prüfung der Gewichte niemals unterlassen
ıs einer berühmten Werkstätte hervorgegangen
ı mich gelehrt, dass man auch unter solchen oft
völlig unbrauchbare findet. — Beim Ankauf
e lasse man sich durch den Preis, wenn er auch
hrecken, denn gute Gewichte sind viel, ungenaue

§. 9.

c. Das Wägen.

ın den besonderen Methoden gesprochen werden,
ı verschiedenartiger Substanzen zu befolgen sind;
von dem Wägen als solchem.



Man kann zwei verschiedene Methoden anwenden, um das Gewicht eines Körpers zu bestimmen; die eine könnte man directe Wägung nennen, die andere heisst Wägung durch Substitution.

Bei der directen Wägung kommt die Substanz auf die eine Wagschale zu liegen, das Gewicht auf die andere; es ist dabei mancherlei zu beobachten.

Wenn eine Wage ganz gleicharmig und die Schalen völlig gleich sind, so ist es gleichgültig, auf welche Seite man bei verschiedenen, zu einem Versuch gehörigen Wägungen die Substanz legt. Man kann sie jetzt auf der rechten, dann auf der linken Seite wägen ohne Nachtheil. Ist aber eine oder die andere der angegebenen Bedingungen nicht erfüllt, so muss die Substanz immer auf dieselbe Schale gelegt werden, wenn man richtig wägen will.

Setzen wir den Fall, wir wollten 1 Gramm einer Substanz abwägen und dieselbe dann in zwei gleiche Theile theilen. Unsere Wage aber sei zwar im Gleichgewicht, aber ungleicharmig, so zwar, dass der linke Schenkel 99 Millimeter, der rechte 100 Millimeter lang sei. Wir legen zuerst auf die linke Schale ein Grammgewicht und bringen dann auf die rechte Schale Substanz bis zum Gleichgewicht.

Nach dem Satze: „am Hebel sind die Massen im Gleichgewicht, wenn die Producte derselben in ihre Entfernungen vom Unterstützungspunkte gleich sind," haben wir demnach auf der rechten Schale 0,99 Grm. Substanz, denn $99 \,.\, 1{,}00 = 100 \,.\, 0{,}99$.

Wenn wir nun, um die Hälfte abzuwägen, auf die linke Schale 0,5 Grm. legen und von der auf der rechten befindlichen Substanz bis zum Gleichgewicht wegnehmen, so bleiben darauf 0,495, und ebensoviel haben wir weggenommen, das heisst mit anderen Worten, wir haben unseren Zweck in Bezug auf relative Gewichtsgrössen vollkommen erreicht, und dass es auf absolute bei wissenschaftlichen Arbeiten in der Regel nicht ankommt, haben wir bereits oben erwähnt. — Legten wir aber, um die Hälfte abzuwägen, auf die rechte Schale 0,5 Grm. und brächten von den 0,99 Grm. der abgewogenen Substanz auf die linke bis zum Gleichgewicht, so hätten wir darauf 0,505 Grm.; denn

$$100 \,.\, 0{,}500 = 99 \,.\, 0{,}505.$$

Wir hätten also 0,505 — 0,495, d. i. 0,010 Grm. falsch gewogen.

Wenn eine Wage gleicharmig, aber nicht genau im Gleichgewicht ist, so kann auf derselben nur dann eine Substanz richtig abgewogen werden, wenn man dieselbe in einem Gefässe wägt (siehe §. 10. 5). Dass man hierbei die Gewichte immer auf dieselbe Schale legen müsse, und dass die Differenz der Schalen sich während einer Versuchsreihe nicht ändern dürfe, liegt auf der Hand.

Aus dem Gesagten ergeben sich zwei Regeln:

1) Es ist unter allen Umständen am besten, sich daran zu gewöhnen, *die Substanz* beim Wägen immer auf dieselbe Schale zu legen.

2) Es ist, wenn man eine Wage zum alleinigen Gebrauch hat und demnach sicher sein kann, dass sich während der Dauer einer Analyse in keiner Weise etwas daran ändert, nicht nothwendig, sie am Anfang genau ins Gleichgewicht zu bringen, während dies ohne Widerrede geschehen muss, wenn in Bezug auf den Gleichgewichtszustand der Wage dadurch, dass Viele daran wägen, eine Veränderung vorgehen kann.

Nicht allein relativ, sondern auch absolut genaue Wägungen erhält man durch die Substitutionswägung. Es ist hierbei völlig gleichgültig, ob die Wage ganz gleicharmig ist oder nicht, eben so ob die Schalen gleich oder ungleich schwer sind.

Um sie auszuführen, bringt man das Abzuwägende, sagen wir einen Platintiegel, auf die eine Schale, auf die andere eine beliebige Tara bis zum völligen Gleichgewicht, alsdann nimmt man den Tiegel weg und legt an seine Stelle Gewichte bis zum Gleichgewicht. Man ersieht auf den ersten Blick, dass die aufgelegten Gewichte jedenfalls das wirkliche Gewicht des Tiegels mit absoluter Schärfe angeben. Bei Wägungen, die eine möglichst grosse Genauigkeit erfordern, z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen, bedient man sich immer dieser Methode. Ihre Ausführung kann man abkürzen, wenn man sich eine ihrem Wirkungswerthe auf der einen, sagen wir der rechten, Schale nach genau bekannte Tara für die linke hält, welche schwerer ist als die abzuwägende Substanz. Man ersieht leicht, dass man durch Abziehen der zu letzterer bis zum Gleichgewicht zu legenden Gewichte von dem bekannten Gewicht der Tara die absolute Gewichtsgrösse der Substanz und zwar durch eine Wägung erfährt. Denken wir uns z. B. die linke Schale mit einer solchen Tara belastet, welche völliges Gleichgewicht herstellt, wenn auf die rechte 50 Grm. gelegt werden. Wir bringen auf diese einen Platintiegel und legen Gewichte zu bis zum Gleichgewicht, beispielsweise 10 Grm. — Tiegel und Gewichte sind also dann genau gleich 50 Grm. und der Tiegel wiegt 50 — 10, d. i. 40 Grm.

§. 10.

Als wohl zu beachtende Regeln beim Wägen erwähne ich folgende:

1) Wenn man bei dem Auflegen der Gewichte das Ziel schnell und sicher erreichen will, muss man dabei nicht bald ein grosses, bald ein kleines Gewicht probiren, sondern streng systematisch verfahren, so dass man das zu findende Gewicht in immer engeren Grenzen kennen lernt, bis man es zuletzt genau hat. Ein Tiegel wiegt z. B. 6,627 Grm. Wir legen auf die andere Schale 10 Grm. Es ist zu viel, die nachfolgende Grösse 5 Grm. ist zu wenig, jetzt 7 Grm. zu viel, dann 6 Grm. zu wenig, 6,5 zu wenig, 6,7 zu viel, 6,6 zu wenig, 6,65 zu viel, 6,62 zu wenig, 6,63 zu viel, 6,625 zu wenig, 6,627 recht. Ich habe, um das Princip klar zu machen,

einen möglichst complicirten Fall gewählt; ich kann aber bestimmt versichern, dass man durch diese Art des Gewichtauflegens im Durchschnitt in der halben Zeit wägt, als wenn man ohne Regel probirt. Zu einer Wägung bis auf $^1/_{10}$ Milligramm genau braucht man nach diesem Verfahren auf einer nicht allzu langsam schwingenden Wage bei einiger Uebung nie länger als ein paar Minuten.

2) Es ist bei gleicher Genauigkeit überaus viel bequemer und fördernder, die Milligramme und deren Bruchtheile durch ein an oder zwischen den Theilstrichen des Wagbalkens aufzuhängendes Centigrammhäkchen, als durch unmittelbares Auflegen von Milligrammgewichtchen zu bestimmen.

3) Beim Aufschreiben der Gewichte kann man nicht vorsichtig genug sein. Zweckmässig ist es, die Aufschreibung zuerst nach den Lücken im Gewichtskästchen vorzunehmen und sie sodann beim Abnehmen der Gewichte von der Wage und Einlegen ins Kästchen zu controliren. — Beim Aufschreiben gewöhne man sich von vorn herein daran, die Zahlen so zu setzen, dass die untere von der oberen abgezogen wird, nicht umgekehrt. Also z. B. Tiegel + Substanz in die obere, Tiegel leer in die untere Linie.

4) An der Wage darf nie irgend eine Veränderung (Darauflegen des zu Wägenden, Auflegen oder Wegnehmen von Gewichten) vorgenommen werden, wenn sie nicht arretirt ist; im anderen Falle würde sie in kurzer Zeit verdorben sein.

5) Eine Substanz darf nie, es müsste denn ein Stückchen Metall oder dergleichen sein, unmittelbar auf die Wage gelegt werden, sondern alles Abwägen geschieht in passenden Gefässen von Platin, Silber, Glas, Porzellan etc., nie auf Papier oder einer Karte, da diese durch Anziehen von Feuchtigkeit ihr Gewicht fortwährend verändern. — Die gewöhnlichste Methode des Abwägens besteht darin, dass man zuerst den Tiegel, überhaupt das Gefäss, wägt, dann die Substanz in denselben bringt, wieder wägt, und das erste Gewicht von dem letzten abzieht. In manchen Fällen, namentlich wenn man mehrere Portionen von einer und derselben Substanz abzuwägen hat, bestimmt man zuerst das Gewicht des Gefässes sammt der Substanz, schüttet dann von derselben eine gewisse Portion heraus, wägt wieder und findet so das Gewicht des Herausgeschütteten als Gewichtsabnahme.

6) Substanzen, welche leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, müssen immer in verschlossenen Gefässen (in einem bedeckten Tiegel, zwischen zwei Uhrgläsern, in einem verstopften Glasröhrchen) abgewogen werden. Flüssigkeiten wägt man in mit Glasstöpseln verschlossenen Fläschchen.

7) Ein Gefäss darf niemals gewogen werden, wenn es noch warm ist, weil es in dem Falle immer und zwar aus zwei Gründen zu leicht wiegt. Einmal nämlich verdichtet jeder Körper auf seiner Ober-

fläche eine gewisse Portion Luft und Feuchtigkeit, deren Menge abhängig ist von der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustande der Luft, wie auch von der Temperatur des Körpers selbst. Hat man nun einen Tiegel am Anfang kalt gewogen, wägt ihn später mit Substanz warm und rechnet die Differenz als Gewicht der Substanz, so bekommt man dasselbe zu klein, weil man für den Tiegel zu viel abzieht. — Die zweite Ursache ist die, dass von einem warmen Körper fortwährend die umgebende Luft erwärmt, dadurch aber leichter wird und aufsteigt. Indem nun die kalte Luft nachdringt, entsteht ein Luftstrom, der die Wagschale hebt und demnach leichter erscheinen lässt als sie wirklich ist.

8) Wenn man bedenkt, dass, sofern man an die beiden Endschneiden einer Wage an dünnen gleichschweren Drähten an die eine 10 Gramm Platin, an die andere 10 Gramm Glas hängt (so dass also Gleichgewicht stattfindet) und jetzt den Platin- und Glaskörper in Wasser ganz einsenkt, alsdann das Gleichgewicht nicht bleiben kann, weil jetzt nur die Differenz der 10 Gramm und des verdrängten Wassers (welches beim Glas weit mehr beträgt als beim Platin) als Gewicht wirkt, so muss man einsehen, dass alle Wägungen, welche wir in der Luft vornehmen, ebenfalls mit einem Fehler behaftet sind, sofern die Volumina des Gewogenen und der Gewichtsstücke nicht gleich sind. Dieser Fehler ist aber wegen des im Verhältniss zu festen Körpern geringen specifischen Gewichts der Luft so unbedeutend, dass er bei allen gewöhnlichen analytischen Versuchen vernachlässigt werden kann; bei absolut genauen hingegen bringt man die Volumina der Körper mit in Rechnung, addirt das Gewicht der entsprechenden Lufträume zu der Grösse des Gewichts und des Gewogenen und reducirt so die Gewichte auf den leeren Raum.

§. 11.

2. Die Volumbestimmung.

Gemessen werden bei analytisch-chemischen Arbeiten in der Regel nur Gase und Flüssigkeiten. Das Messen der ersteren ist durch Bunsen, wie auch durch Regnault und Reiset, so sehr vervollkommnet worden, dass seine Genauigkeit die des Wägens erreicht. So genaue Messungen erfordern aber einen Aufwand von Zeit und Sorgfalt, welchen man nur den feinsten wissenschaftlichen Untersuchungen zuwenden kann *).

*) Eine genaue Darstellung von Bunsen's Methode findet sich im Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, II, 1053 (Artikel Eudiometer von Kolbe) und Bd. I. 2. Aufl. 930. (Artikel Analyse, volumetrische für Gase von Kolbe und Frankland); ferner erschien soeben eine neue Zusammenstellung derselben von Bunsen selbst, unter dem Titel „Gasometrische Methoden" von Robert Bunsen, Braunschweig bei Fr. Vieweg und Sohn, 1857, eine willkommene Gabe für Alle, die sich mit Gasanalyse beschäftigen wollen.

Das Messen der Flüssigkeiten bei Analysen ist zuerst von Descroizilles (Alkalimeter, 1806) angewendet worden. Gay-Lussac hat dasselbe wesentlich verbessert und bereits auf die höchste Stufe der Vollkommenheit gebracht (Abmessen der Kochsalzlösung bei der Silberprüfung auf nassem Wege). In der neueren Zeit hat sich namentlich F. Mohr*) mit der Herstellung guter und bequemer Messapparate beschäftigt und den bereits üblichen die praktische Quetschhahnbürette hinzugefügt. — So sehr aber auch das Messen der Flüssigkeiten vervollkommnet worden ist, so wird es die Genauigkeit des Wägens doch nie erreichen. Da sich aber die hieraus ergebenden Unrichtigkeiten durch geeignete Verdünnung der zu messenden Flüssigkeiten meist ganz unschädlich machen lassen, so hat sich das Messen der Flüssigkeiten auch bei den genauesten wissenschaftlichen Untersuchungen volle Geltung erworben. Es empfiehlt sich dem Wägen gegenüber durch grosse Zeitersparniss.

Die Genauigkeit aller Messungen hängt einmal ab von den Messgefässen, dann von der Art des Messens.

§. 12.

a. Das Messen der Gase.

Zum Messen der Gase bedient man sich starker, auf einer Seite rund zugeschmolzener, graduirter Glasröhren von grösserem oder geringerem Inhalte.

Man ist für die bei organischen Elementaranalysen vorkommenden Gasmessungen hinlänglich ausgerüstet, wenn man Röhren in folgender Auswahl besitzt.

1) Eine 150 bis 250 Cubikcentimeter fassende Glasglocke von etwa 4 Centimeter Durchmesser, eingetheilt in Cubikcentimeter.
2) Fünf bis sechs Glasröhren von 30 bis 40 Cubikcentimeter Inhalt und etwa 12 bis 15 Millimeter Durchmesser im Lichten, eingetheilt in $^1/_5$ Cubikcentimeter.

Die Dicke der Wandungen bei den genannten Röhren sei nicht zu gering, sonst zerbrechen sie, namentlich bei Messungen über Quecksilber, leicht. Sie betrage bei 1) etwa 3 Millimeter, bei 2) etwa 2 Millimeter.

Die Hauptsache bei diesen Messinstrumenten ist, dass sie vollkommen richtig eingetheilt sind; denn hiervon ist die Genauigkeit der Resultate unmittelbar abhängig.

Ich unterlasse es zu beschreiben, in welcher Weise man sich geeignete Röhren selbst kalibriren kann, indem ich auf Berzelius' „Lehrbuch der Chemie" 4. Aufl. Bd. 10, Artikel Messen, sowie Faraday's „Chemische Manipulationen", Artikel Hohlmasse, verweise, und gehe gleich zu der Prüfung der Messröhren über.

---

*) *Lehrbuch der* Titrirmethode von Dr. Fr. Mohr, Braunschweig 1855.

Bei einer solchen Prüfung sind drei Fragen in Betracht zu ziehen.

1) Stimmen die Grade einer Röhre unter einander überein?
2) Stimmen die Grade jeder einzelnen Röhre mit denen der anderen überein?
3) Stimmen die Volumina, welche durch die Grade ausgedrückt werden, mit den Gewichten überein, welche man hat?

Diese drei Fragen werden durch folgende Versuche beantwortet.

a. Man bringt die Röhre in senkrechte Lage, giesst genau abgemessene kleine Quecksilbermengen ein, bis zuletzt die Röhre angefüllt ist, und beobachtet genau (die Regeln beim Ablesen der Grade siehe unten), ob die Graduirung den eingegossenen gleichen Quecksilberräumen proportional ist. — Zum Abmessen bedient man sich eines an einem Ende zugeschmolzenen, am anderen wohl abgeschliffenen Glasröhrchens. Man füllt es durch Eintauchen unter Quecksilber mit der Vorsicht, dass keine Luftbläschen darin bleiben, zum Ueberfliessen, und entfernt den Ueberschuss durch Auflegen und Andrücken einer kleinen Glasplatte *).

b. Man misst in einer der engen Röhren nach einander verschiedene Quantitäten von Quecksilber ab, giesst sie in die anderen Röhren und beobachtet, ob der durch dieselbe Menge Flüssigkeit erfüllt werdende Raum bei allen durch die Theilstriche übereinstimmend angezeigt wird.

Zeigen sich Röhren bei diesen Versuchen als gut, so sind sie zu allen Analysen, bei denen nur die relativen Volumina verschiedener Gase bestimmt werden sollen, geradezu anwendbar, will man sie aber bei Versuchen gebrauchen, bei denen aus dem Volumen eines Gases dessen Gewicht berechnet werden soll, so muss noch die obige Frage 3) beantwortet werden. Zu diesem Behufe füllt man

c. die leer gewogene Röhre bis an den letzten Theilstrich mit destillirtem Wasser von + 16° C. und bestimmt dessen Gewicht.

Stimmen die Röhren mit den Gewichten überein, so müssen je 100 CC. Wasser von 16° C. 99,9 Gramm wiegen. Stimmen sie nicht überein, gleichgültig ob den Gewichten oder den Messröhren eine falsche Einheit zu Grunde liegt, so müssen die bei Analysen erhaltenen Maasse nach dem gefundenen Verhältnisse reducirt werden, bevor man das Volumen des Gases auf Gewicht berechnet. Hätten z. B. 100 CC. nur 99,6 Gramm gewogen, so sind — angenommen die Gewichte seien richtig — die CC. der Messröhre zu klein und man hat, um z. B. 100 derselben auf richtige CC. umzurechnen, den Ansatz zu machen

$$99{,}9 : 99{,}6 = 100 : x.$$

Für eigentliche Gasanalysen bedarf man vor Allem, wenn man

*) Da man hierbei Erwärmung des Metalles zu vermeiden hat, so ist es zweckmässig, das Röhrchen nicht mit der Hand in das Quecksilber einzutauchen, sondern es in einen kleinen hölzernen Halter einzuspannen.

solche nach Bunsen's Methoden (die sich durch Genauigkeit und Einfachheit auszeichnen) ausführen will, eines geeigneten Eudiometers.

Fig. 1.

Fig. 2.

Bunsen's Eudiometer, Fig. 1, ist eine 500 bis 600 Millimeter lange Glasröhre von möglichst gleicher Weite, deren innerer Durchmesser gegen 19 Millimeter beträgt; die Dicke des Glases überschreitet nicht $1\frac{1}{2}$ Millimeter. Am oberen zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberstehenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig so umgebogen sind, dass sie sich dicht an die Wand des Eudiometers anlegen, und in der Spitze desselben bis auf 3 Millimeter einander nähern. —

Diese Röhre ist mit einer Millimetereintheilung versehen, welche derselben mittelst einer sinnreich construirten Theilmaschine gegeben wird. Welchen Raumtheilen die einzelnen Theilstriche entsprechen, wird alsdann durch Einmessen gleicher Quecksilbervolumina bestimmt und auf einer Tabelle notirt. — Diese Einrichtung der Messgefässe ist unstreitig die genaueste.

Ausser diesem grösseren Eudiometer bedarf man noch einer kürzeren, ebenfalls mit Millimetereintheilung versehenen, am unteren Ende etwas umgebogenen Messröhre, Fig. 2. Ihre Länge betrage 250 Millimeter, ihr innerer Durchmesser 19, die Glasdicke 2 Millimeter.

Beim Messen der Gase kommen folgende Punkte in Betracht:

1) Richtiges Ablesen; 2) die Temperatur des Gases; 3) der Druck, unter dem es sich befindet; 4) der Umstand, ob es trocken oder feucht ist. Die drei letzten Punkte verstehen sich leicht, wenn man sich erinnert, dass eine und dieselbe Gewichtsmenge eines Gases durch eine Veränderung der Temperatur, durch veränderten Druck, wie durch geringere oder grössere Tension beigemischten Wasserdampfes eine bedeutende Volumveränderung erleidet.

§. 13.

Ad 1) Richtiges Ablesen.

Wenn man Quecksilber in eine Röhre schüttet, so steht es darin, seiner Cohäsion halber, mit einer convexen Oberfläche; am auffallendsten ist dies bei engen Röhren. — Wasser hingegen zeigt eine concave Oberfläche, indem es sich an den Glaswänden ein wenig hinaufzieht.

Diese beiden Umstände erschweren das genaue Ablesen. — Unter allen Verhältnissen bringt man dabei die Röhre in senkrechte Lage und das Auge mit der Oberfläche der Flüssigkeit in eine Ebene. Ersteres wird erreicht, indem man nach zwei in einiger Entfernung vom Cylinder, sowie in gehörigem Abstande von einander aufgehängten Lothen, oder nach so gelegenen senkrechten Thür- oder Fensterkanten visirt; — Letzteres, indem man dem Gesichte gegenüber einen Spiegelstreifen fest an das Rohr anlegt und genau über die Fläche der Flüssigkeit den Mittelpunkt des Auges im Spiegel fixirt. Hat so das Auge die richtige Stellung angenommen, so wird der Spiegel entfernt und abgelesen.

Statt der Spiegelablesung macht Bunsen auch von einem in verticaler Richtung beweglichen, horizontal gerichteten Fernrohr Gebrauch, welches vier bis sechs Schritte vom Eudiometer entfernt aufgestellt ist. Diese Vorrichtung gewährt, abgesehen davon, dass sich die Ablesungen durch das Fernrohr mit viel grösserer Leichtigkeit ausführen lassen, bei Messung von Gasen den grossen Vortheil, dass der Beobachter sich in weiterer Entfernung von diesen befindet und somit nicht wie bei der Spiegelablesung eine Ausdehnung derselben durch seine Nähe zu befürchten hat (Kolbe a. a. O.).

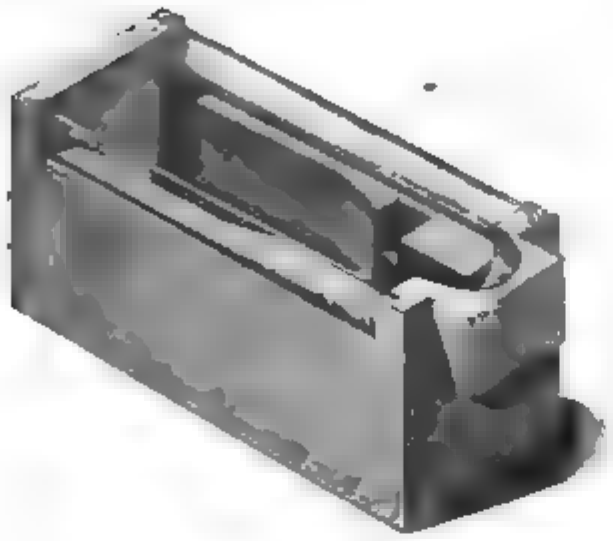
Liest man über Wasser ab, so hat man die Mitte der durch das am Glase sich hinaufziehende Wasser gebildeten dunklen Zone als wirkliche Oberfläche anzunehmen, — bei Quecksilber hingegen die Ebene, welche zwischen dem Scheitelpunkt der convexen Oberfläche und den Punkten, an denen sie das Glas berührt, in der Mitte liegt. Es können jedoch so nur annähernde Resultate erhalten werden.

Wirklich genaue Ablesungen lassen sich über Wasser und anderen das Glas benetzenden Flüssigkeiten gar nicht ausführen, wohl aber über Quecksilber, wenn man den Fehler des Meniscus bestimmt und beim Ablesen über die Kuppe des Quecksilbers visirt. — Die Bestimmung des Fehlers geschieht ein- für allemal für jede Messröhre, indem man sie zum Theil mit Quecksilber füllt und dessen Stand über die Kuppe hin abliest. Man giesst alsdann einige Tropfen Quecksilberchloridlösung darauf, wodurch sogleich die Convexität aufgehoben wird, beobachtet wieder und findet so die Differenz. Da beim Kalibriren die Röhre aufrecht, beim Messen von Gasen verkehrt steht, so muss jedem beobachteten Gasvolumen der doppelte Betrag der beobachteten Differenz zugezählt werden (Kolbe a. a. O.).

Das bei Gasmessungen anzuwendende Quecksilber muss rein, namentlich von Blei und Zinn, welche ihm die Eigenschaft ertheilen, an Glas zu adhäriren, möglichst frei sein. Sind dieselben zugegen, so entfernt man sie am leichtesten dadurch, dass man das Quecksilber in einer flachen Schale mit verdünnter Salpetersäure übergiesst und unter häufigem Umrühren einen Tag lang damit in Berührung lässt. Von Staub u. s. w. befreit man dasselbe, indem man es durch ein Tuch filtrirt.

Als pneumatische Wanne dient zweckmässig die von Bunsen construirte. Sie ist in Fig. 3 dargestellt, besteht aus festem Holze, und ist entweder aus einem massiven Blocke herausgearbeitet, oder aus sehr gut gefügten und zusammengeschraubten dicken Brettern zusammengesetzt. Ihre Länge beträgt 33, ihre Breite 13,5, ihre Höhe 17 Centimeter. — An den langen Seitenwänden sind die oberen Partien durch eingesetzte Streifen von starkem Glase ersetzt. Es entsteht auf diese Weise oben ein rechtwinkeliger, auf den langen Seiten von Glas, auf den kurzen von Holz eingeschlossener Raum, dessen Länge 30, dessen Breite 11,5 und dessen Tiefe 3 Centimeter beträgt, und der vorn mit einem Ausguss versehen ist. Dieser Raum setzt sich nach unten in eine ins Holz eingestemmte Höhlung fort, deren Breite hinten 7, vorn dagegen nur 2,5 beträgt. Wie sie demnach nach vorn allmählich enger wird, so nimmt auch ihre Tiefe ab, welche hinten 10, vorn 8 Centimeter beträgt (vom obersten Rande der Wanne gerechnet). Am engeren Theile der Höhlung steigt die Wand nicht bis oben in gleicher Weite aufwärts, sondern 24 Millimeter vom Boden befindet sich ein Absatz, indem von hier an die Wände in rechtem Winkel zurücktreten, so dass von da an der Kanal 36 Millimeter Breite hat. Es entstehen so zu beiden Seiten feste, 70 Millimeter lange und 6 Millimeter breite Grundlagen, auf welche man die Röhren stützen kann, wenn in ihre untere Oeffnung eine Kugel oder dergleichen eingeschoben werden soll. — Aehnliche Ruhestellen sind noch auf den Seiten des Kanales eingestemmt. Die Glasscheiben erleichtern das Ablesen tiefer Quecksilberniveaus.

Fig. 3.



Soll endlich das Volumen eines über Quecksilber aufgefangenen Gases richtig bestimmt werden, so ist vor Allem erforderlich, dass das Rohr erst vollkommen und mit Ausschluss aller Luftblasen mit Quecksilber gefüllt ist, ehe man das Gas in dasselbe bringt. Bunsen hat uns gelehrt, dass man diesen Zweck einfach dadurch erreicht, dass man das Quecksilber in die vollkommen reine und trockene Röhre durch einen Trichter eingiesst, an dessen Halse eine enge Glasröhre von der Länge des Messrohres mit einem Korke (oder mittelst eines Kautschukschlauches) befestigt ist.

§. 14.

Ad 2. Einfluss der Temperatur. Die Temperatur zu messender Gase bestimmt man entweder, indem man sie auf gleichen Wärmegrad

mit der Sperrflüssigkeit bringt und die Temperatur dieser misst, oder indem man ein empfindliches Thermometer neben dem zu messenden Gase aufhängt und dessen Stand beobachtet.

Gestatten es die Gefässe, dass man die Messröhre ganz in die Sperrflüssigkeit untertaucht, so wird hierdurch eine übereinstimmende Temperatur am leichtesten und schnellsten hergestellt; im anderen Falle muss man nach jeder vorgenommenen Manipulation eine halbe, und nach mit starker Erwärmung verbundenen Operationen eine ganze Stunde warten, ehe man den Stand des Quecksilbers in der Messröhre und im Thermometer beobachtet.

Man hat ferner darauf zu achten, dass das auf gleiche Temperatur gebrachte Gas beim Ablesen nicht wieder ausgedehnt werde. Man vermeide daher alle in dieser Beziehung schädlichen Einflüsse und umfasse namentlich die Röhre (etwa beim Niederdrücken in der Sperrflüssigkeit) nicht mit der warmen Hand, sondern bediene sich hierzu nöthigenfalls einer hölzernen Klammer.

Da überhaupt in dem Locale, in welchem Gasanalysen vorgenommen werden sollen, wegen der Nothwendigkeit, das Gas und die umgebende Luft auf gleichen Wärmegrad zu bringen, jeder rasche Temperaturwechsel nachtheilig ist, so wähle man für Gasanalysen ein nach Norden gelegenes und möglichst geschütztes Zimmer.

§. 15.

Ad 3. Einfluss des Druckes. Wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit abgesperrt ist, und das Niveau dieser ist in der Röhre und ausser derselben gleich, so befindet sich das Gas bloss unter dem herrschenden Druck der Atmosphäre. Derselbe wird demnach durch Ablesen des Barometerstandes geradezu gefunden. Steht hingegen die Sperrflüssigkeit in der Röhre höher als ausserhalb, so ist das Gas unter geringerem, steht sie tiefer, unter grösserem Druck, als dem der herrschenden Atmosphäre. Der letztere Umstand lässt sich durch Heben der Röhre immer, der erstere jedoch durch Senken derselben nur dann beseitigen, wenn die die Sperrflüssigkeit enthaltende Wanne die geeignete Tiefe hat. Operirt man über Wasser, so lässt sich der genannte Gleichgewichtszustand meist ohne Schwierigkeit herstellen; ist aber das Gas durch Quecksilber abgesperrt, so ist dies namentlich bei weiten Röhren sehr häufig nicht wohl möglich (Fig. 4).

Fig. 4.

In diesem Falle befindet sich das Gas unter dem Drucke der Atmosphäre *minus* dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Länge der Linie *ab*. Man findet denselben demnach, indem man die Länge der Linie *ab* möglichst genau misst und von dem gefundenen Barometerstand abzieht. Beträgt z. B. dieser 758^{mm} und ist die Linie

$ab = 100^{mm}$, so befindet sich das Gas unter einem wirklichen Drucke von $758 - 100 = 658^{mm}$ Quecksilber.

Befindet sich über dem Quecksilber Wasser oder eine andere Flüssigkeit, z. B. Kalilauge, so verfährt man in der Regel so, als ob dies nicht der Fall wäre, indem man entweder das Quecksilber innen und aussen gleichstellt, oder die Differenz der Quecksilberoberflächen misst. Der Druck der Wasser- etc. Säule ist meist so unbedeutend, dass er vernachlässigt werden kann. Eigentlich muss er gemessen, nach dem specif. Gewicht der Flüssigkeit auf Quecksilberdruck reducirt und dieser von dem Barometerstand abgezogen werden. Man kann aber diese Correction in der Regel deshalb sparen, weil, wie schon oben erwähnt, ein ganz genaues Messen unter solchen Verhältnissen doch nicht möglich ist.

§. 16.

Ad 4. Einfluss der Feuchtigkeit. Wird ein mit Wasserdampf gesättigtes Gas gemessen, so erfährt man nicht unmittelbar sein wahres Volumen, weil das Wassergas vermöge seiner Tension auf die absperrende Flüssigkeit einen Druck ausübt. Da man aber die Tension des Wasserdampfes für die verschiedenen Temperaturen kennt, so lässt sich leicht die nothwendige Correction machen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn das Gas wirklich gesättigt ist. Man hat also bei Gasmessungen darauf zu sehen, dass das Gas entweder mit Wasserdampf gesättigt oder ganz trocken ist.

Das Trocknen durch Quecksilber abgesperrter Gase bewerkstelligt man mittelst einer an einem Platindrahte befestigten Kugel von geschmolzenem Chlorcalcium. Man stellt eine solche dar, indem man den unten zu einem Häkchen gebogenen Platindraht in eine Pistolenkugelform von etwa 6^{mm} innerem Durchmesser schiebt und dann die Höhlung mit eben zum Schmelzen erhitztem (von Aetzkalk freiem) Chlorcalcium vollgiesst. — Nach dem Erkalten entfernt man den angegossenen Hals mit einem Messer. — Soll nun ein Gas getrocknet werden, so schiebt man die Kugel mit Hülfe des Drahtes durch das Quecksilber hindurch in den Gasraum, lässt sie darin etwa eine Stunde und entfernt sie dann wieder aus dem nun völlig trockenen Gase. Während die Kugel im Gasraume ist, muss sich das Ende des Drahtes unter dem Quecksilber der Wanne befinden, sonst findet an dem vom Quecksilber nicht benetzten Drahte hier unfehlbar Diffusion des abgesperrten Gases und der äusseren Luft statt.

Wo es angeht, ist es bequemer, die Gase im feuchten Zustande zu messen. Bunsen bewerkstelligt die Sättigung mit Feuchtigkeit dadurch, dass er ein Wassertröpfchen von der Grösse eines Stecknadelknopfes, welches an dem Ende eines Eisendrahtes hängt, mit diesem in die leere Messröhre einführt und im Kopfe derselben abstreift, ohne die Röhre im Uebrigen zu benetzen. Diese Wassermenge ist mehr als hinreichend,

um bei gewöhnlicher Temperatur das nachher einzulassende Gas mit Wasserdampf zu sättigen.

Dass Gasvolumina nur dann verglichen werden können, wenn sie auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und gleichen Feuchtigkeitszustand reducirt worden sind, erhellt aus dem oben Gesagten. In der Regel reducirt man sie auf 0°, 0,76 Meter Barometerstand und völlige Trockenheit. Wie dies geschieht und wie man aus dem Volumen der Gase ihr Gewicht findet, wird unten bei der Berechnung der Analysen gezeigt werden.

§. 17.

b. Das Messen von Flüssigkeiten.

Seit dem Aufschwunge, welchen die Maassanalyse erfahren hat, ist das Messen von Flüssigkeiten eine sehr häufig vorkommende Operation geworden. — Je nach dem zu erreichenden Zwecke bedient man sich dabei verschiedener Messgefässe. Die Zahl der in Vorschlag gekommenen ist allmählich so angewachsen, dass ich darauf verzichten muss, alle empfohlenen Formen und Einrichtungen zu besprechen. Ich werde vielmehr im Folgenden nur die beschreiben, die sich mir bei eigenem Gebrauche als die zweckmässigsten und besten bewährt haben.

Ehe ich zur Besprechung der einzelnen übergehe, bemerke ich, dass man bei jedem Messgefässe genau zu unterscheiden hat, ob es auf Einguss oder auf Ausguss graduirt ist. Im ersten Falle fasst es so viele Cubikcentimeter Flüssigkeit, als die auf demselben angebrachten Marken besagen, im zweiten lässt es beim Entleeren so viel Cubikcentimeter Flüssigkeit ausfliessen. Hat man mit einem Messgefässe der ersten Art 100 CC. abgemessen, und will man sie vollständig in ein anderes Gefäss bringen, so muss das Messgefäss nach dem Entleeren nachgespült werden, während dies nicht geschehen darf, wenn man ein Messgefäss der zweiten Art angewandt hat.

α. Messgefässe, welche soviel Flüssigkeit fassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Einguss graduirte Messgefässe.)

aa. *Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.*

Zu diesem Zwecke gebraucht man

§. 18.

1. Die Messkolben.

Die zweckmässigste Form derselben stellt Fig. 5 a. f. S. dar. Man findet sie von verschiedenen Grössen im Handel, à 200, 250, 500, 1000,

2000 CC. etc. In der Regel sind sie nicht mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen, doch ist dies für manche Zwecke empfehlenswerth. — Die Messkolben müssen gleichmässig dick im Glase und gut gekühlt sein, so dass man Flüssigkeiten darin erhitzen kann. Die Marke befinde sich im unteren Drittel oder mindestens in der unteren Hälfte des Halses.

Fig. 5.

Ehe man sich der Messkolben bedienen kann, müssen sie auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Es geschieht dies am einfachsten und sichersten in der Weise, dass man den innen und aussen völlig trockenen Kolben sammt 1000 Gramm beim Literkolben, 500 Grm. beim halben Literkolben etc. auf einer hinlänglich empfindlichen Wage mit Schroten und Stanniol ins Gleichgewicht bringt, den Kolben dann von der Wage wegnimmt und den auf einer horizontalen Tischplatte stehenden mit destillirtem Wasser von + 16° C.*) so weit füllt, dass der untere Rand der dunklen Zone genau mit der markirenden Linie zusammenfällt. Nachdem man nun den Hals über der Marke vollkommen ausgetrocknet hat, bringt man den Kolben wieder auf die Wageschale, von der man das Gewicht entfernt hat. Zeigte die Wage vollkommenes Gleichgewicht, z. B. beim Literkolben, so wöge das Wasser genau 1000 Gramm, sinkt die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser mehr als 1000 Gramm, und zwar um so viel als die Gewichte besagen, welche man auf die andere Schale bis zum Gleichgewichte legen muss, — steigt dagegen die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser weniger als 1000 Grm., und zwar um den Betrag der Gewichte, welche zur Herstellung des Gleichgewichtes zu dem Kolben gelegt werden müssen.

Beträgt das Gewicht des Wassers 999 Grm. beim Literkolben**),

---

*) Wasser im Zustande höchster Dichtigkeit, also von + 4° C. zu nehmen, bei welcher 1 CC. genau 1 Grm., also 1 Liter genau 1000 Grm. wiegt, ist weniger bequem, da man dann in einem Raum arbeiten muss, in welchem auch die Luft + 4° C. hat, denn in einem wärmeren würde sich die Aussenwand des Kolbens in der Regel sogleich durch Abkühlung der Luft unter den Thaupunkt mit Wasser beschlagen. — Literflaschen und überhaupt Messgefässe so anzufertigen, wie es F. Mohr vorschlägt, dass ein Literkolben nicht 1000 Grm Wasser von + 4° C., sondern 1000 Grm. Wasser von + 17,5° C. fasst, kann ich nicht rathen, indem dadurch der wissenschaftlich einmal festgesetzte Begriff des Liters vernachlässigt und Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Mechanikern angefertigten Messgefässe hervorgerufen wird. 1 Literkolben nach Mohr fasst 1001,2 wahre Cubikcentimeter. Ich halte es für unzweckmässig, wenn bei den zum Messen der Flüssigkeiten bestimmten Gefässen 1 CC. eine andere Bedeutung hat als bei den zum Messen der Gase dienenden, bei welchen man, da häufig Volumina auf Gewichte umzurechnen sind, vom wahren Cubikcentimeter nicht abgehen kann.

**) Ganz genau 998,981 Grm.

499,5 Grm. beim Halbliterkolben etc., so sind die Messkolben richtig. Differenzen im Gewicht bis zu 0,100 Grm. beim Literkolben, bis 0,070 Grm. beim Halbliterkolben und bis zu 0,050 Grm. beim Viertelliterkolben kommen dabei nicht in Betracht, denn um soviel differiren die Wägungen, wenn man einen und denselben Kolben mit Wasser von derselben Temperatur mehrmals nach einander bis zur Marke füllt und jedesmal wägt.

Fasst der geprüfte Kolben nicht so viel Wasser, als er soll, so kann er möglichenfalls doch mit den übrigen Messgefässen übereinstimmen und sonach zu den meisten Zwecken vollkommen brauchbar sein. Ob solche Uebereinstimmung stattfindet, ersieht man daraus, dass die markirten Cubikcentimeter zu den gefundenen Wassergewichten in gleichem Verhältniss stehen. Fasste z. B. der Literkolben 998 Grm. Wasser von 16° C., und lässt eine 50 CC. Pipette 49,9 Grm. Wasser von 16° C. auslaufen, so stimmen beide unter einander überein, denn

$$1000 : 50 = 998 : 49,9.$$

Um einen Messkolben anzufertigen oder einen unrichtigen richtig zu markiren, verfährt man auf ganz gleiche Weise. Man tarirt den trockenen Kolben, wägt, wenn es ein Literkolben ist, 999 Grm., wenn es ein Halb- oder Viertel-Literkolben ist, die Hälfte oder das Viertheil dieses Gewichtes destillirtes Wasser von 16° C. durch Substitution (§. 9) ein, stellt ihn auf eine feste, vollkommen wagerechte Unterlage, visirt richtig und bezeichnet den unteren Rand der dunklen Zone mit zwei kleinen Punkten, was mit Hülfe einer in dicken Asphaltfirniss oder dergl. getauchten Spitze leicht gelingt. Man giesst alsdann das Wasser aus, legt den Kolben bequem vor sich und ritzt mittelst eines Diamantes einen feinen deutlichen Strich von einem Punkte zum anderen.

Zuweilen graduirt man auch Messkolben auf Ausguss. Doch lassen sich solche nur bei weniger genauen Messungen verwenden, indem die Quantität, Grösse und Art der Wassertropfen, welche im Bauche des Kolbens hängen bleiben, nicht unerheblich variiren, und somit bei wiederholten Abmessungen mit einem und demselben Kolben schon merkliche Abweichungen vorkommen können. Das Graduiren auf Ausguss oder das Prüfen so graduirter Kolben geschieht, indem man in dieselben Wasser giesst, dasselbe wieder entleert, die Kolben austropfen lässt und dann das der Zahl der Cubikcentimeter entsprechende Gewicht destillirtes Wasser von 16° C. einwiegt.

bb. *Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.*

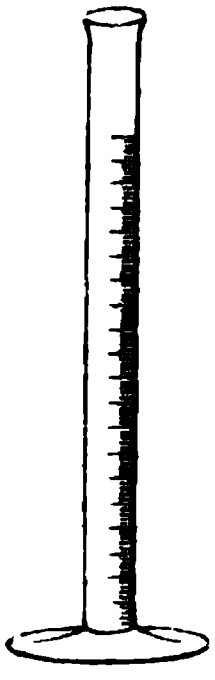
§. 19.

2. Der graduirte Cylinder.

Denselben stellt Fig. 6 (a. f. S.) dar. Er sei etwa 3 Centimeter weit,

fasse 300 CC. und sei in einzelne Cubikcentimeter eingetheilt. Oben muss er abgeschliffen sein, damit man ihn mittelst einer abgeschliffenen Glasplatte fest verschliessen kann. Das Abmessen mittelst solcher Cylinder ist nicht so genau als das mit Messkolben, da bei diesen an engerer Stelle abgelesen wird. Die Prüfung der Messkolben auf ihre Richtigkeit kann auf dieselbe Weise ausgeführt werden, welche ich bei den Messkolben beschrieben habe, nämlich durch Einwiegen von Wasser von 16° C. Man kann es übrigens auch sehr gut mittelst richtiger, auf Ausfluss graduirter Pipetten oder Büretten vornehmen, indem man mit diesen bestimmte Flüssigkeitsmengen in den Cylinder einfliessen lässt und sich überzeugt, ob diese durch die Graduirung des Cylinders richtig angegeben werden.

Fig. 6.



β. Messgefässe, welche beim Entleeren so viel Flüssigkeit ausfliessen lassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Ausguss, *à l'écoulement*, graduirte Messgefässe.)

aa. *Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.*

§. 20.

3. Die graduirte Pipette.

Sie dient dazu, um ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit aus einem Gefässe herauszunehmen und es in ein anderes zu bringen. Es ist daher nothwendig, dass die Form der Pipetten ein Einführen derselben in Flaschen gestatte. Man hat solche Pipetten von 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 CC. Inhalt. Die Form derselben bis zu 20 CC. sei die der Fig. 7, die der grösseren Pipetten stellt Fig. 8 dar. Das Füllen der Pipetten geschieht, indem man an dem oberen Ende direct oder mittelst eines Kautschukschlauches saugt, bis die Flüssigkeit über der Marke steht. Man verschliesst alsdann die obere etwas verengte und abgeschliffene Oeffnung mit dem Zeigefinger der rechten Hand, dessen Spitze zweckmässig ein wenig feucht ist, und lässt, während man die Pipette in genau verticaler Richtung hält, durch Lüften des Fingers so viel Flüssigkeit austropfen, bis dieselbe gerade bis zur Marke gesunken ist. Nun wischt man, sofern an der äusseren Wandung der Pipette Tropfen hängen sollten, diese ab und lässt den Inhalt der Pipette in das bestimmte Gefäss auslaufen. Hierbei beobachtet man, dass die Flüssigkeit nicht ganz vollständig ausläuft, sondern dass der unterste Theil der Ausflussröhre in Folge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Glaswandung gefüllt bleibt. Nach einiger Zeit bildet sich in dem Maasse, als die Flüssigkeit von den Wandungen der Pipetten noch zusammenläuft. ein Tropfen ausserhalb, welcher später meist durch eigene Schwere, weit schneller aber bei geringer Bewegung abfällt. Legt man, nachdem dies

geschehen, die Spitze der Pipette an eine benetzte Gefässwand an, so tritt nochmals etwas Flüssigkeit aus, und bläst man endlich in die Pipette, so wird hierdurch abermals etwas Flüssigkeit entleert. Man ersieht, dass hierdurch leicht Ungenauigkeiten entstehen können, denn wenn man einmal die Pipette bloss frei auslaufen lässt, während man sie ein zweites Mal beim Auslaufen an die nasse Gefässwand anlegt und beim dritten Male sie ausbläst, so können die ausgeflossenen Flüssigkeitsmengen nicht ganz gleich sein. Ich ziehe es in allen Fällen vor, die zweite Methode anzuwenden, das heisst, ich lege die Pipette, während sie sich entleert, zuletzt an die nasse Gefässwand an. Diese Methode giebt die übereinstimmendsten Abmessungen.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Die Pipetten werden auf ihre Richtigkeit geprüft, indem man sie bis zur Marke mit destillirtem Wasser von 16° C. füllt, dasselbe dann in besprochener Weise in ein tarirtes Gefäss auslaufen lässt und wägt. Wiegen 100 CC. Wasser von 16° C. 99,9 Grm. etc., so sind die Pipetten richtig.

Untersucht man auf gleiche Art, wie genau ein Abmessen mit der Pipette ist, so findet man beim Wägen des Inhaltes einer und derselben aufs Sorgfältigste gefüllten und entleerten 10 CC. Pipette Differenzen bis zu 0,010 Grm., bei 50 CC. Pipetten bis zu 0,040 Grm.

Noch gesteigert wird die Genauigkeit des Abmessens mittelst der Pipetten, wenn man denselben folgende Einrichtung giebt, Fig. 9,

fasse 300

Fig.

[illegible] bis zu
[illegible] Marke und zwar
[illegible] Bürette gleich
[illegible] — Die Differenzen der
[illegible] Pipette verringern sich

[illegible] wenn verschiedene Be-
[illegible] zen derselben bestimmt
[illegible] derselben im 250 CC.
[illegible] und nimmt nun mit der
[illegible] portionen heraus. Jede ist
[illegible] Falle gleich 2 Gramm.

[illegible] nach eingetheilt sind, und bei
[illegible] sein muss, können auch
[illegible] gen dienen, jedoch nur bei we-
[illegible] rgrenzen bei den Zwischenab-
[illegible] gelesen werden muss, erheblich
[illegible] lässt sich diese Ungenauigkeit
[illegible] gleichweiten, oben und unten
[illegible] messer anfertigt (Messpipetten

[illegible] ger *Flüssigkeitsmengen dienen.*

[illegible] und Einrichtungen der Bürette er-
[illegible] sten.

[illegible]

[illegible] Bürette.

[illegible] rat verdanken wir Fr. Mohr. —
[illegible] er besteht, wie man sieht, aus einer
[illegible] Mm. vom Ende, verjüngt zuläuft,
[illegible] eine kleine Erweiterung des en-
[illegible] das überzustülpende Kautschukröhr-
[illegible] Buretten von zwei Grössen, solche
[illegible] und solche zu 50 CC., eingetheilt

in $^1/_2$ CC. Erstere dienen hauptsächlich zu wissenschaftlichen, letztere mehr zu technischen Untersuchungen. Den 30 CC. Büretten lasse ich gewöhnlich eine Gesammtlänge von etwa 50 Centimetern geben, der eingetheilte Theil ist etwa 43 Centimeter lang. Die Weite des Rohres beträgt somit im Lichten etwa 10 Millimeter; oben lasse ich es, um das Eingiessen zu erleichtern, auf 20 Mm. trichterförmig erweitern. Die untere Oeffnung beträgt 5 Mm. Für recht feine Arbeiten kann man die Länge des graduirten Theils auf 50 bis 52 Centimeter ausdehnen, so dass die Zehntelstriche fast 2 Mm. von einander liegen. — Den 50 CC. Büretten lasse ich gewöhnlich eine Länge des graduirten Theiles von 40 Centimeter geben.

Fig. 10.

Ueber den unteren engen Theil stülpt man, nachdem man denselben etwas erwärmt und mit ein wenig Talg bestrichen hat, ein Kautschukröhrchen von etwa 30 Mm. Länge und 3 Mm. Durchmesser im Lichten, schiebt dann in das andere Ende desselben eine 40 Mm. lange, in eine ziemlich feine Spitze ausgezogene, etwas dickwandige Glasröhre, die man am nicht ausgezogenen Theile etwas erweitern und ebenfalls mit einer dünnen Talgschicht überziehen kann und überbindet wohl auch, um eines vollkommenen Schlusses sicher zu sein, das Kautschukröhrchen oben und unten mit Leinenzwirn.

Zwischen dem unteren Theil der Bürette und dem oberen des Auslaufröhrchens sei ein Zwischenraum von etwa 15 Mm. Man schiebt nun den Quetschhahn ein, so dass er den freien Theil des Kautschukröhrchens in der Mitte zusammenpresst und völlig schliesst.

Der Quetschhahn ist eine, gewöhnlich von Messingdraht angefer-

tigte Drahtklammer, welcher Mohr anfangs die Form der Fig. 11, später die der Fig. 12 gegeben hat.

Fig. 11.

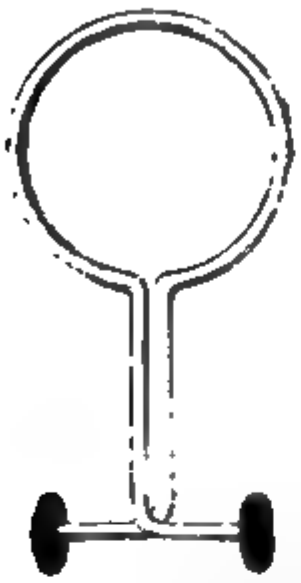
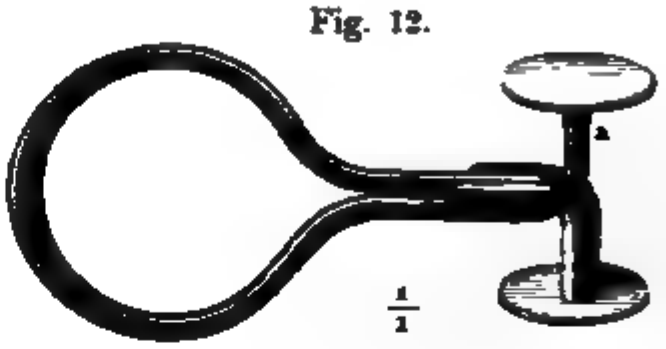


Fig. 12.



Ein guter Quetschhahn muss so fest klemmen, dass kein Tröpfchen durch das zusammengepresste Kautschukröhrchen hindurchgeht, und dabei zart und sicher in der Handhabung sein, so dass man durch stärkeren oder geringeren Druck das Ausfliessen oder Auströpfeln genau reguliren kann.

Neuerdings hat Mohr *) auch sehr praktische Quetschhähne von Glas (oder Horn) und Kautschuk dargestellt, die ich im hohen Grade empfehlen kann.

Fig. 13 und Fig. 14 erläutern die einfache Einrichtung, welche Jedermann leicht selbst herstellen kann.

Fig. 13.

Fig. 14.

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, Nachträge S. 344

Ich gebe die Beschreibung mit Mohr's eigenen Worten:

„Man biegt zwei Stücke von flachen Thermometerröhren, 80 bis 90 Mm. lang, zu einem sehr stumpfen Winkel, legt in der Mitte ein dünnes Stückchen Kork, $1^1/_2$ bis 2 Mm. dick, dazwischen und streift einen ringförmigen Abschnitt einer etwas weiten Kautschukröhre darüber. Nachdem man nun das Kautschukröhrchen der Bürette dazwischen gebracht hat, drückt man die Spitzen zusammen und streift einen zweiten Ring von Kautschuk darüber. Durch den Druck dieser beiden Ringe ist das elastische Rohr an der Bürette vollkommen comprimirt. Drückt man auf die von einander stehenden Enden der Glasröhrchen, so öffnet sich der vordere Theil, indem die elastischen Bänder auseinandergehen, und die Flüssigkeit fliesst aus. Lässt man im Drucke nach, so schliessen die Bänder wieder die Ausflussröhre."

Zum Befestigen der Quetschhahnbüretten bediene ich mich des oben, in Fig. 10, dargestellten Halters. Er gestattet ein festes Einspannen, ein leichtes Auf- und Abschieben der Röhre und ein Herausnehmen derselben ohne Wegnahme der Quetschhahnvorrichtung. Man hat darauf zu sehen, dass die zur Aufnahme der Röhre bestimmten Hohlkehlen der Korkfütterung bei wagerechter Lage des unteren Brettes genau senkrecht sind, so dass die eingespannte Bürette eine genau lothrechte Stellung hat. Ein ähnlicher Halter mit messingener Klemme ist in Fig. 15 dargestellt.

Fig. 15.

Soll die Quetschhahn-Bürette frisch gefüllt werden, so taucht man die untere Spitze in die Flüssigkeit, öffnet den Quetschhahn und saugt am oberen Ende, so dass ein wenig Flüssigkeit eindringt, jedenfalls so viel, dass sie bis in das Bürettenrohr reicht. Man schliesst jetzt den Quetschhahn und giesst die Bürette einfach so weit voll, dass die Flüssigkeit etwas über der oberen Marke steht. Nachdem man sich nun von der verticalen Stellung der Bürette überzeugt hat, lässt man Flüssigkeit ab bis zur oberen Marke. Die Bürette ist jetzt vorgerichtet zum Gebrauche. Hat man so viel Flüssigkeit aus derselben auslaufen lassen, bis der gewünschte Zweck erreicht ist, so lässt man die Bürette einige

Minuten stehen, bis die Flüssigkeit von den Wandungen der Röhre gehörig abgelaufen ist, und liest alsdann ab. Die letztere Massregel ist ganz und gar nothwendig, wenn die Abmessungen genau ausfallen sollen; denn nimmt man auf dieses Zusammenlaufen der Flüssigkeit nicht Rücksicht, so fällt ein Versuch, bei dem man langsam zusetzt (bei dem also die Flüssigkeit an und für sich Zeit hat, abzulaufen), ein wenig anders aus als einer, bei welchem man den Haupttheil der titrirten Flüssigkeit rasch und nur die letzten Tropfen langsam zusetzt.

Von grosser Wichtigkeit ist die Art des Ablesens. Man hat dabei zunächst zu beobachten, dass das Auge mit dem Rande der Flüssigkeit in einer Ebene liegt, und sodann, dass man darin consequent ist, was man den Rand der Flüssigkeit nennt.

Hält man eine mit Wasser zum Theil gefüllte Bürette zwischen das Auge und eine hell beleuchtete Wand, so erscheint die Oberfläche, wie es Fig. 16 darstellt, hält man dicht hinter die Röhre ein gut beleuchtetes Blatt weisses Papier, so erscheint sie, wie es Fig. 17 zeigt.

Fig. 16.

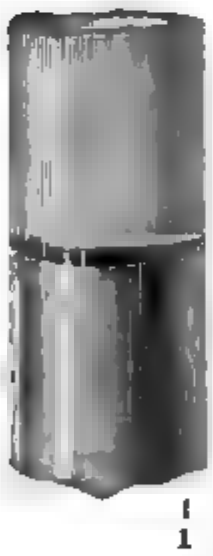
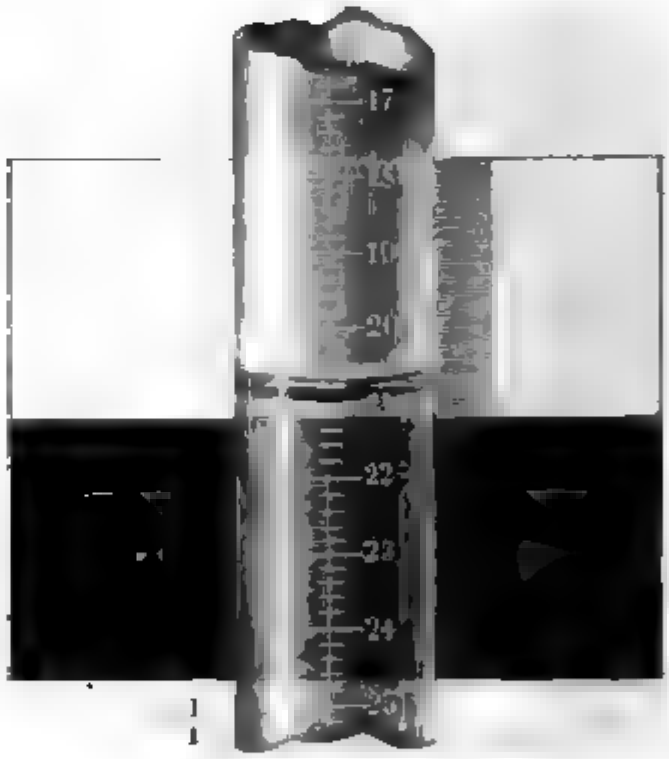


Fig. 17.

Fig 18.



Im einen, wie im anderen Falle liest man an der unteren Grenzlinie der schwarzen Zone ab, weil diese sich am schärfsten erkennen lässt. — Durch eine einfache von Fr. Mohr angegebene Vorrichtung lässt sich diese Linie noch deutlicher darstellen. Man klebt nämlich auf steifes, recht weisses Papier einen breiten Streifen schwarzes Papier, hält dasselbe beim Ablesen dicht hinter die Bürette und zwar so, dass die Grenzlinie zwischen weiss und schwarz 2 bis 3 Mm. unter dem unteren Rande der dunklen Zone sich befindet, so wie es Fig. 18 darstellt. — Man muss dabei nur sehr darauf achten, das Papier ein Mal zu halten wie

das andere Mal, denn schiebt man dasselbe tiefer, so rückt der untere Rand der schwarzen Zone hinauf.

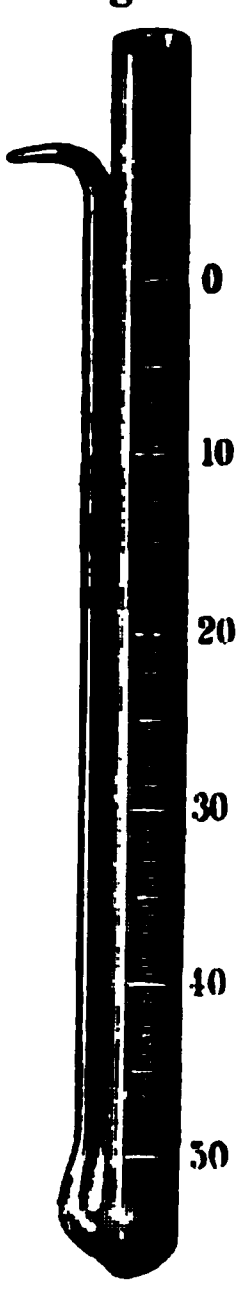
Die Prüfung der Büretten vollführt man am einfachsten so, dass man in ein genau gewogenes Kölbchen 10 CC. Wasser von 16° C. abfliessen lässt, dieses wägt, — wieder 10 CC. abfliessen lässt, neuerdings wägt u. s. w. Bei einer richtigen Bürette müssen 10 CC. Wasser von 16° C. 9,990 Gramm wiegen. Schwankungen bis zu 0,010 Gramm sind zu übersehen, denn solche Differenzen erhält man bei wiederholtem Abmessen der oberen 10 CC. einer und derselben Bürette, auch wenn man sich die grösste Mühe im Ablesen giebt.

Die Quetschhahnbürette ist unstreitig die beste und bequemste von allen und verdient daher bei sämmtlichen Flüssigkeiten angewandt zu werden, bei denen Berührung mit Kautschuk ohne Nachtheil ist. Von den bis jetzt bei der Maassanalyse gebräuchlichen Lösungen kann nur die des übermangansauren Kalis Berührung mit Kautschuk nicht ertragen.

§. 22.

II. Die Gay-Lussac'sche Bürette.

Fig. 19.



Dieselbe ist in Fig. 19 dargestellt, und zwar in der Form, welche mir als die beste erscheint. Ich lasse gewöhnlich auch von diesen Büretten zwei Sorten anfertigen, eine zu 50 CC., eingetheilt in halbe Cubikcentimeter, und eine zu 30 CC., eingetheilt in $^1/_{10}$ CC. Die erstere hat eine Länge von etwa 33 Centimeter, der eingetheilte Theil ist ungefähr 25 Centimeter lang; die weite Röhre hat einen Durchmesser im Lichten von 15 Mm., die enge von 4 Mm.; letztere ist vorn allmählich verengt bis zu 2 Mm. im Lichten. Die in $^1/_{10}$ CC. eingetheilte 30 CC. Bürette hat eine Länge des graduirten Theiles von etwa 28 Centimeter und somit einen Durchmesser im Lichten von etwa 11 Mm.

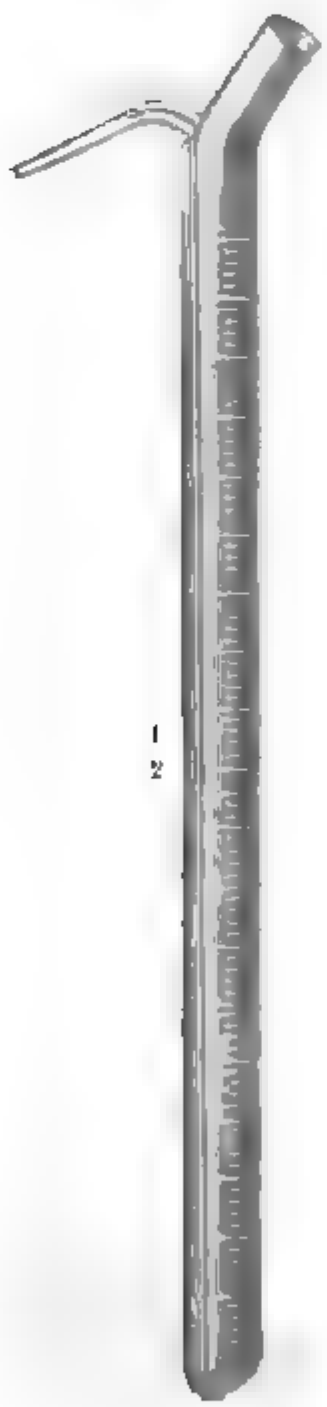
Beim Gebrauch halte ich die Büretten mit der linken Hand und stütze ihr hinteres Ende ein wenig an die Brust. Es gelingt so sehr leicht, das Auströpfeln ganz nach Belieben zu reguliren, namentlich wenn man noch ein schwaches Drehen der Bürette um ihre Längsaxe zu Hülfe nimmt, so dass die Ausflussspitze bald mehr senkrecht, bald mehr wagerecht steht. Ich lasse die Flüssigkeit gewöhnlich während eines Versuches niemals im engen Rohre zurückfliessen, weil man dann meist einige Mühe hat, die Lösung wieder zum Auströpfeln zu bringen, in Folge der Luftblase,

die sich zwischen der Flüssigkeit und dem in der Oeffnung der Ausflussspitze hängenden Tropfen bildet.

Um den Büretten einen festen Stand zu geben, bediene ich mich einer massiven Holzscheibe von 10 bis 12 Cm. Durchmesser und 5 bis 6 Centimeter Höhe, in welcher dem unteren Theil der Büretten entsprechende Höhlungen eingebohrt und eingestemmt sind. Es scheint mir dies bequemer, als wenn man die Büretten in einen Holzfuss einkittet.

Um der Mühe überhoben zu sein, die Flüssigkeit aus der Bürette wieder zum Auströpfeln zu bringen, wenn sich vorn ein Tropfen gebildet hat und Luft eingeschlossen ist, kann man, wie dies auch Mohr vorgeschlagen hat, oben in die weite Röhre einen Kork einsetzen, der ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr trägt. Stülpt man darüber ein Stück Kautschukschlauch und bläst stärker oder gelinder in denselben, so kann man aus der mässig geneigten Bürette das Ausfliessen oder Auströpfeln ebenfalls ganz nach Belieben reguliren.

Fig. 20.



Das Ablesen des Flüssigkeitsstandes wird bei den in Rede stehenden Büretten genau so vorgenommen, wie bei den Quetschhahn-Büretten. Ich lege solche jedoch gern an eine senkrechte Wand fest an, sei es an eine hell beleuchtete weisse Thür, sei es an eine Fensterscheibe, um der Bürette zugleich sicher lothrechte Stellung zu geben. Nur wenn man mit concentrirteren und somit undurchsichtigen Lösungen von übermangansaurem Kali arbeitet, erleidet das Ablesen eine Veränderung, indem man alsdann den oberen Rand der Flüssigkeit als Grenze derselben zu betrachten hat. Man liest alsdann bei auffallendem Lichte und weissem Hintergrunde am besten ab.

Die Prüfung der Gay-Lussac'schen Büretten nimmt man wie die der Quetschhahn-Büretten vor.

§. 23.

III. Die Geissler'sche Bürette.

Sie ist in Fig. 20 dargestellt. Man sieht, dass die enge Röhre, welche bei der Gay-Lussac'schen Bürette ausserhalb des weiten Rohres liegt, hier in demselben angebracht ist. Der ausserhalb des weiteren Rohres sich befindende Theil des engeren Röhrchens ist stark im Glase, während der in dem Rohre liegende bei gleicher innerer Weite ganz dünn in der Wandung ist.

Diese Bürette zeichnet sich so durch ihre bequeme und sichere Handhabung wie durch geringe Zerbrechlichkeit aus. Ich arbeite sehr gern damit.

In Betreff des Ablesens und der Prüfung gilt das oben Gesagte.

II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen.

§. 24.

1. Die Auswahl der Substanz.

Ehe man zur quantitativen Analyse eines Körpers schreitet, kann man nicht sorgfältig genug überlegen, ob auch der erwünschte Erfolg wirklich erreicht ist, wenn man die Menge eines jeden einzelnen Bestandtheiles des vorliegenden Körpers kennt. — Nur zu häufig wird dieser erste Punkt vernachlässigt und somit auch durch die sorgfältigste Analyse statt einer richtigen eine falsche Vorstellung erweckt. Es bezieht sich dies wie auf wissenschaftliche, so auf technische Untersuchungen.

Man verwende daher bei Mineralien, deren Constitution durch die Analyse festgestellt werden soll, die grösste Sorgfalt darauf, Gangart und eingesprengte Substanzen zu entfernen, schaffe zuerst äusserlich Anhängendes durch Abreiben oder Abwaschen weg, zerschlage alsdann die in starkes Papier gewickelte Substanz auf einem Stahlambos und suche mit der Pincette die reinsten Stückchen aus, — künstlich darstellbare krystallisirte Körper reinige man durch Umkrystallisiren, Niederschläge durch vollständiges Auswaschen u. s. w. — Bei technischen Untersuchungen, z. B. der Ermittelung des Hyperoxydgehaltes eines Braunsteins, des Eisengehaltes in einem Eisensteine, ziehe man in Erwägung, ob die zu untersuchenden Proben auch soweit möglich dem mittleren Durchschnitt der herausgeförderten oder zu fördernden Erze entsprechen; denn was würde es dem Käufer einer Braunsteingrube nützen, den Gehalt eines ausgewählten, vielleicht besonders reinen Stückes zu kennen etc.

Man ersieht leicht, dass sich in Betreff der Wahl der Substanz allgemein gültige Regeln nicht geben lassen; man muss vielmehr in jedem einzelnen Falle einerseits die Substanz genau prüfen, namentlich auch unter dem Mikroskope oder mit der Lupe betrachten, andererseits den Zweck der Untersuchung klar ins Auge fassen und dann die geeigneten Maassregeln ergreifen.

§. 25.

2. Die mechanische Zertheilung.

Um einen Körper zur Analyse vorzubereiten, um ihn der Einwirkung von Lösungs- oder Aufschliessungsmitteln zugänglich zu machen, ist in der Regel die erste und wesentlichste Bedingung, denselben in einen Zustand feiner Zertheilung überzuführen. Indem man hierdurch dem Lösungsmittel viele Berührungspunkte bietet und den hindernden Einfluss der Cohäsionskraft nach Möglichkeit beseitigt, erfüllt man alle Bedingungen, welche erfordert werden, wenn eine Lösung vollständig und schnell zu Stande kommen soll.

Je nach der Natur der Körper sind die Mittel verschieden, deren man sich bedient, um den genannten Zweck zu erreichen. In vielen Fällen genügt es, die Substanzen zu zerstossen oder zu zerreiben, in anderen hingegen ist es erforderlich, das durch Reiben erhaltene Pulver durch Beuteln oder Schlämmen auf den höchsten Grad der Feinheit zu bringen.

Das Stossen und Reiben geschieht in Mörsern oder Reibschalen. Als erste Regel ist dabei festzuhalten, dass das Material des Mörsers oder der Reibschale weit härter sein muss, als die zu pulvernde Substanz, damit letztere nicht, oder zum mindesten so wenig als möglich, mit Bestandtheilen jener verunreinigt werde. So kann man sich zum Zerreiben von Salzen, überhaupt von weniger harten Körpern, der Reibschalen von Porzellan bedienen, zum Pulvern härterer Substanzen aber (zum Zerreiben der meisten Mineralien) sind Reibschalen von Achat, Chalcedon oder Feuerstein unentbehrlich. Man zerschlägt alsdann in der Regel die grösseren Stücke zuerst, mehrfach in Schreibpapier eingewickelt, auf einer Stahl- oder auch Eisenplatte mittelst eines Hammers, und reibt alsdann das gröbere Pulver in kleinen Portionen in dem Achatmörser, bis es in ein unfühlbares Pulver verwandelt ist.

Bei Mineralien, von denen man nur wenig hat, überhaupt wenn Verlust vermieden werden soll, bedient man sich zum Zerstossen eines Stahlmörsers, Fig. 21. *ab* und *cd* sind die zwei leicht auseinander zu nehmenden Theile des Mörsers. Die zu zerstossende, wo möglich schon in kleine Stückchen zerschlagene Substanz bringt man in die cylindrische Höhlung des letzteren *ef*. Als Pistill dient ein in die Höhlung passender Stahlcylinder. Bei der Operation stellt man den Mörser auf eine feste Unterlage und führt mit einem Hammer wiederholt senkrechte Schläge auf das Pistill, bis der Zweck erreicht ist.

Fig. 21.

Sehr schwer zerstossbare Mineralien können, wenn sie in der Glühhitze keinen wesentlichen Bestandtheil verlieren und an Wasser nichts abgeben, dadurch zum Zerkleinern vorbereitet werden, dass man sie zum heftigen Glühen erhitzt, dann plötzlich in kaltem Wasser abkühlt und endlich nochmals glüht.

Bei dem Ankauf von Achatmörsern sehe man darauf, dass sie keine fühlbaren Sprünge oder Vertiefungen haben. Geringe, unfühlbare Sprünge machen die Reibschalen zwar weniger dauerhaft, im Uebrigen aber nicht unbrauchbar.

In Säuren unlösliche Mineralien, welche auf trockenem Wege aufgeschlossen werden sollen, müssen, wenn man auf vollständige Zersetzung rechnen will, besonders fein zertheilt werden. Es ist dies durch Abreiben mit Wasser, Schlämmen oder Beuteln zu erreichen. Die beiden ersten Operationen sind nur bei Substanzen zulässig, die von Wasser gar nicht angegriffen werden. Man muss in Betreff dieses Punktes offenbar scrupulöser sein, als man es bisher war, denn Substanzen, welche man gewöhnlich als unlöslich in Wasser betrachtet, werden, wenn sie fein zertheilt sind, stark davon angegriffen; so löst z. B. Wasser, auf fein gepulvertes Glas wirkend, selbst in der Kälte rasch 2 bis 3 Procent desselben auf (Pelouze, Compt. rend. T. XLIII. p. 117 — 123).

Das Abreiben mit Wasser geschieht, indem man zu dem in der Reibschale befindlichen Pulver etwas Wasser setzt und die breiartige Masse so lange reibt, bis kein Laut mehr hörbar ist. Schneller erreicht man dieses Ziel, wenn man die letztere Operation nicht im Mörser, sondern auf einer Achat-, Feuerstein- oder Porphyr-Platte vornimmt und mit einem Läufer reibt. Man spült alsdann mit der Spritzflasche in eine halbkugelförmige glatte Porzellanschale, verdunstet das Wasser im Wasserbade und mischt den Rückstand aufs Sorgfältigste mit dem Pistill. (Man kann auch die breiartige Masse im Achatmörser eintrocknen lassen, doch muss dies bei ganz gelinder Wärme geschehen, weil derselbe sonst springen kann.)

Zum Behufe des Schlämmens spült man die mit Wasser aufs Feinste abgeriebene breiige Masse in ein Becherglas, rührt mit destillirtem Wasser an, lässt etwa eine Minute ruhig stehen und giesst alsdann die trübe Flüssigkeit von dem die gröberen Theile enthaltenden Bodensatze in ein zweites Becherglas ab. Der letztere wird wiederum gerieben, von Neuem geschlämmt u. s. w., bis endlich die ganze Masse in aufgeschlämmtes Pulver übergeführt ist. Die trübe Flüssigkeit lässt man stehen, bis das suspendirte Pulver sich zu Boden gesetzt hat, was meist erst nach vielen Stunden der Fall ist, giesst das Wasser ab und trocknet das Pulver in dem Becherglase.

Das Beuteln geschieht auf folgende Weise: Man legt zu dem Behufe über ein etwa 10 Cm. hohes Pulverglas ein Stückchen feine, ausgewaschene, vollkommen trockene Leinwand, und drückt sie etwas in die Oeffnung, so dass ein kleiner Beutel entsteht. In diesen bringt man

einen Theil des fein geriebenen Pulvers und bindet dann ein Stück weichen Kalbleders straff über die Oeffnung, so dass dies eine fest gespannte Decke über dem Beutel bildet. Durch fortgesetztes Klopfen mit der Hand gegen das Leder bewirkt man nun eine Erschütterung, die nach und nach das Pulver zum Durchstäuben durch die Oeffnungen der Leinwand bringt. Was auf dem Beutel zurückbleibt, wird von Neuem im Achatmörser fein gerieben und mit einer neuen Portion des Pulvers gesiebt, so dass sich zuletzt die ganze Menge desselben wohlgemischt und in Form feinen Staubes in dem Glase befindet.

Wendet man das Schlämmen oder Beuteln bei aus verschiedenen Gemengtheilen bestehenden Substanzen an, so entsteht ein sehr bedeutender Fehler, wenn man das beim ersten Schlämmen oder Beuteln erhaltene Pulver allein zur Analyse verwendet, weil dies die leichter zerreiblichen Gemengtheile im Vergleich mit den schwieriger pulverisirbaren in weit grösserem Verhältniss enthält, als die ursprüngliche Substanz. Man hat daher auch bei beiden Operationen sorgfältig darauf zu achten, dass kein Substanzverlust stattfindet, weil dieser sich ungleichmässig auf die verschiedenen Partien vertheilen kann.

Wenn es sich darum handelt, den mittleren Gehalt eines nicht völlig gleichförmigen Körpers, also z. B. eines Eisenerzes etc. zu ermitteln, so verwandelt man zuerst eine grössere, den mittleren Durchschnitt darstellende Portion in gröbliches Pulver, mengt dies gleichförmig, und verwandelt alsdann einen Theil des gröblichen Pulvers in feines. Zum Zerschlagen und gröblichen Pulvern grösserer Erzproben etc. empfiehlt sich am meisten ein Stahlambos. — Der, welcher in meinem Laboratorium gebraucht wird, besteht aus einer 85 Centimeter hohen, 26 Centimeter im Durchmesser haltenden Holzsäule, in welche eine Stahlplatte von 20 Centimeter Durchmesser und 3 Centimeter Dicke zur Hälfte eingelassen ist. Um dieselbe wird ein Messingring von 5 Centimeter Höhe gesetzt. Der gut verstählte Hammer hat an der Schlagfläche 5 Centimeter Durchmesser. Ein solcher Ambos empfiehlt sich namentlich dadurch, dass die Stahlflächen sehr leicht blank gescheuert werden können.

§. 26.

3. Das Trocknen.

Bei jedem Körper, den man quantitativ analysiren will, muss man einen bestimmten Ausgangspunkt für die Analyse haben, man muss den Körper in einem bestimmt charakterisirten Zustande zur Analyse verwenden, in einem Zustande, in welchem man ihn immer wieder erhalten kann.

Als Bedingung der quantitativen Analyse haben wir oben festgesetzt, dass man die Bestandtheile der zu analysirenden Körper ihrer Art nach genau kennen müsse, bevor man zu ihrer Gewichtsbestimmung

schreitet. Die wesentlichen Bestandtheile sind aber in der Regel von einem unwesentlichen begleitet, nämlich von einer grösseren oder geringeren Menge Wasser, welches die Substanzen entweder in ihren Lamellen einschliessen, das ihnen von der Bereitung noch anhängt, oder welches sie aus der Luft angezogen haben. Es ist ersichtlich, dass wir von der wirklichen Menge einer Substanz keinen richtigen Begriff bekommen können, wenn wir nicht zuerst diese variable Menge Wasser hinweggeschafft haben. Die meisten festen Körper müssen demnach getrocknet werden, ehe man sie zur Analyse verwendet.

Diese Operation ist für die Richtigkeit der Resultate von grösster Wichtigkeit; man kann sagen, dass ein sehr grosser Theil der bei Analysen vorkommenden Differenzen daher rührt, dass die Körper in verschiedenem Zustande der Trockenheit angewendet werden.

Viele Körper enthalten, wie bekannt, Wasser, welches ihnen entweder als zu ihrer Constitution gehörig oder als Krystallwasser eigenthümlich ist. Im Gegensatze zu diesem wollen wir das variable, anhängende oder mechanisch eingeschlossene Wasser, auf dessen Entfernung sich das Trocknen in dem Sinne, der uns hier vor Augen schwebt, allein bezieht, Feuchtigkeit nennen.

Als Zweck beim Trocknen ist also festzuhalten, dass man alle Feuchtigkeit entfernen muss, ohne gleichzeitig gebundenes Wasser oder irgend einen anderen Bestandtheil des Körpers hinwegzunehmen. Wenn wir demnach einen Körper trocknen wollen, müssen wir seine Eigenschaften im trockenen Zustande mit Sicherheit kennen, wir müssen wissen, ob er beim Glühen, ob er bei 100°, ob er in getrockneter Luft, oder gar schon in Berührung mit der Atmosphäre Wasser oder sonstige Bestandtheile verliert. Aus diesen Daten lässt sich alsdann für jede Substanz die zweckmässigste Art des Trocknens abnehmen. — Die getrockneten Substanzen bringt man sogleich in fest zu verschliessende Gefässe; in der Regel in auf einer Seite zugeschmolzene grössere oder kleinere Glasröhren von hinlänglicher Wandstärke, so dass sie mit glatten Korken fest verschlossen werden können. Die Korke überzieht man zweckmässig mit Stanniol.

a. Körper, welche schon in Berührung mit der atmosphärischen Luft Wasser verlieren, z. B. Glaubersalz, krystallisirtes kohlensaures Natron etc. — Sie sind daran leicht zu erkennen, dass sie an der Luft liegend erst matt und trübe werden und endlich ganz oder theilweise zu einem weissen Pulver zerfallen.

Bei diesen Körpern ist es schwieriger als bei vielen anderen, den Zweck des Trocknens ganz zu erreichen. Um es zu bewerkstelligen, presst man die zerriebenen Salze zwischen dicken Lagen feinen weissen Fliesspapiers unter ziemlich starkem Druck, und wiederholt dies so oft mit erneutem Papier, bis die letzten Blätter durchaus keine Feuchtigkeit

mehr aufnehmen. Es ist in der Regel zweckmässig, zwischen den einzelnen Pressungen nochmals zu zerreiben.

b. Körper, welche in Berührung mit der atmosphärischen Luft, falls sie nicht ganz trocken ist, kein Wasser verlieren, welche aber in künstlich getrockneter Luft verwittern, z. B. schwefelsaure Magnesia, Seignettesalz etc.

Man zerreibt dieselben, presst das Pulver, falls es sehr feucht ist, zwischen Papier (wie in a.) und lässt es nach dem Pressen noch eine Zeit lang in dünner Schicht auf Fliesspapier an einem vor Staub und directem Sonnenlicht geschützten Ort liegen.

§. 27.

c. Körper, welche in getrockneter Luft keine Veränderung erleiden, aber bei 100° Wasser verlieren, z. B. weinsteinsaurer Kalk etc.

Man zerreibt sie fein, bringt sie in dünner Schicht auf ein Uhrglas oder in ein flaches Schälchen und stellt sie in einen durch Schwefelsäure trocken zu erhaltenden Luftraum. Man bewerkstelligt dies gewöhnlich in einem der folgenden Apparate, die den Namen Exsiccatoren führen und ausser zu dem genannten Zwecke namentlich auch noch dazu dienen, heisse Tiegel, Schälchen etc. in trockener Luft erkalten zu lassen.

In Fig. 22 ist *a* eine ebene, am besten matt geschliffene Glasplatte, *b* eine unten matt geschliffene Glocke, welche am Rande mit Talg bestrichen wird, *c* ein flaches Glas mit concentrirter Schwefelsäure, *d* eine Scheibe von Eisenblech, welche auf drei Füssen ruht und mit runden Oeffnungen von verschiedener Weite versehen ist, auf welche die die Substanz enthaltenden Uhrgläser, erkaltende Tiegel oder dergl. gestellt werden.

Fig. 22.

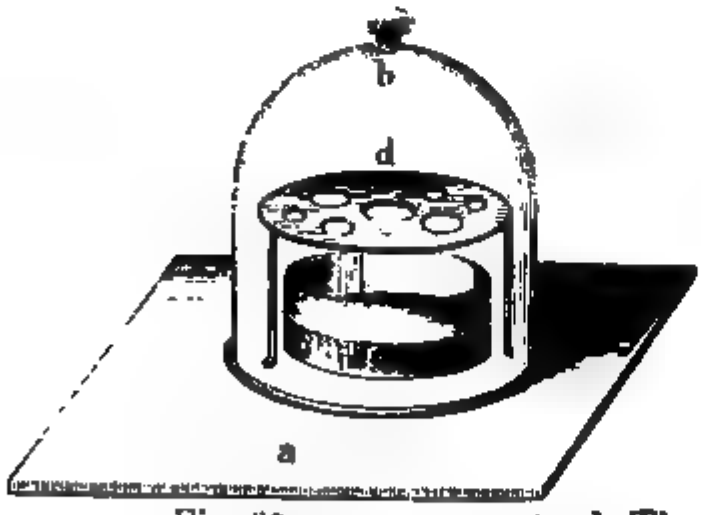
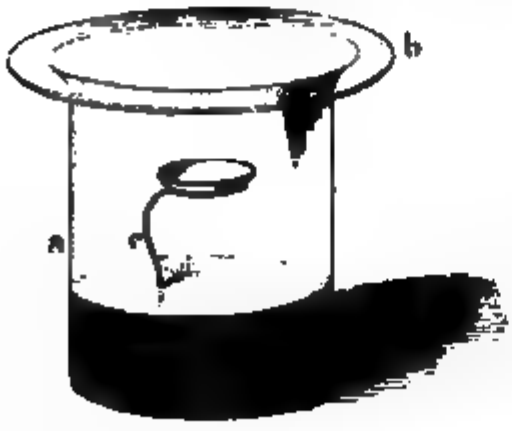


Fig. 23.



In Fig. 23 ist *a* ein am Rande abgeschliffenes und daselbst mit Talg bestrichenes, zum dritten oder vierten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Becherglas, *b* eine ebenfalls abgeschliffene Glasplatte, *c* ist ein gebogener Bleidraht, auf welchem *e* das Uhrglas mit der Substanz ruht.

Fig. 24 stellt einen leicht transportablen Exsiccator dar, namentlich zur Aufnahme erkaltender Tiegel und zum Mitnehmen derselben bis zur Wage bestimmt. Er ist eine Glasdose von starkem Glase. Der Deckel muss luftdicht aufgeschliffen sein. Die Fläche, wo er anschliesst, wird mit Talg bestrichen. Der Durchmesser meiner Dosen ist aussen 105 Mm., die Wandungen sind 6 Mm. dick. Die Oeffnung hat 80 Mm. Durchmesser, die Büchse ist bis an den Falz 65 Mm. hoch, gleiche Höhe hat der Deckel. Die Höhe des etwas konisch geschliffenen Falzes beträgt 15 Mm. — In die Oeffnung passt genau ein mit einem innen anschliessenden Falze versehener Messingring, dessen oben aufliegender Rand nicht über die Glaswand hervorragen darf. An ihm befestigt ist das Dreieck von Eisen — bes- ser Platindraht, in welches die Tiegel etc. gestellt werden.

Fig. 24.

Fig. 25.

Schrötter construirten Fig. 25 stellt den von A. Luft, welche sich ausdehnt, Exsiccator dar; er gestattet der siccator gebracht werden, sobald heisse Tiegel in den Ex- chen *a*, sodann durch die Austritt, zunächst durch das Röhr- gebrachten Oeffnungen. Die beiden an *b* unten zur Seite an- felsäure aufsteigenden Luft- durch die in *c* enthaltene Schwe- der mit Chlorcalcium ge- blasen entweichen endlich aus Apparat, so dringt auf dem- füllten Kugel *d*. Erkaltet der zwar vollkommen getrock- selben Wege wieder Luft, und sen mehr durch die Schwe- nete, ein. Gehen keine Luftbla- felsäure hindurch, so ist die Aus- gleichung hergestellt. Das Röhrchen *e*, welches die untere Oeffnung des aufgesteckten Apparates nicht luftdicht schliessen darf, weshalb der es haltende Kork mit Rinnen zu versehen ist, dient um etwa einmal durch *a* herabgerissene Schwefelsäure aufzufangen. *f* dient als Trager der Glocke. — Dieser Exsiccator hat den Vorzug, dass die in ihm

erkalteten Substanzen in trockener Luft von herrschendem Drucke erkaltet sind, und demnach, aus dem Apparate genommen, kein Bestreben haben, Luft und mit dieser Feuchtigkeit aufzunehmen, was nicht in gleichem Grade von solchen Substanzen gesagt werden kann, die in einem durch anfängliche Erwärmung der Luft etwas verdünnten Luftraume erkaltet sind.

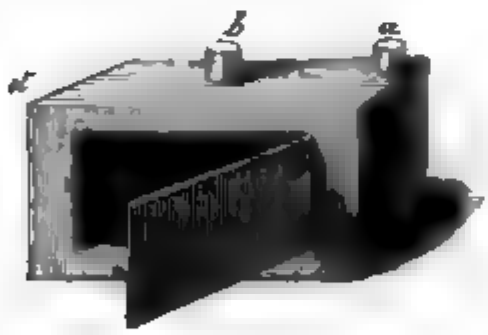
Den zu trocknenden Körper setzt man der Einwirkung der trockenen Luft so lange aus, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt. — Körper, auf welche der Sauerstoff der Luft verändernd einwirkt, werden auf ähnliche Weise unter der Glocke einer Luftpumpe getrocknet. — Körper, welche in trockener Luft zwar kein Wasser, aber Ammoniak verlieren, werden über gebranntem Kalk, welchem man etwas gepulverten Salmiak beigemischt hat, also in einer wasserfreien, ammoniakhaltigen Luft, getrocknet.

§. 28.

d. Körper, welche bei 100° C. ihre Feuchtigkeit vollständig verlieren, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden, z. B. Weinstein, Zucker u. s. w. Sie werden im Wasserbade getrocknet und zwar entweder ohne Mitwirkung eines trockenen Luftstromes oder, bei schwieriger zu trocknenden Substanzen oder wenn das Trocknen beschleunigt werden soll, mit gleichzeitiger Anwendung eines solchen.

Fig. 26 stellt das am häufigsten in Gebrauch gezogene Wasserbad dar. Es ist entweder aus Weissblech, zweckmässiger aber aus Kupferblech gefertigt und, damit es auch als Oelbad benutzt werden kann, mit Messing gelöthet. Die Zeichnung macht jede ausführliche Auseinandersetzung überflüssig. Der innere Raum *c* ist auf fünf Seiten von der äusseren Hülle *de* umgeben, ohne damit zu communiciren. Die Löcher *g* und *h* haben zum Zwecke, Luftwechsel zu veranlassen, und erreichen denselben hinlänglich gut. Der äussere Raum wird bei dem Gebrauche etwa zur Hälfte mit Regenwasser gefüllt, die Oeffnung *b* ganz, die Oeffnung *a* hingegen durch einen Kork verschlossen, in welchen eine Glasröhre eingepasst ist. Soll das Wasserbad über Kohlenfeuer erhitzt werden, so giebt man ihm von *d* nach *f* eine Ausdehnung von etwa 20 Cm., zum Erhitzen über der Gas-, Spiritus- oder Oellampe von etwa 13 Cm., im ersteren Falle ist das innere Schränkchen 17 Cm. tief, 14 Cm. breit, 10 Cm. hoch, im letzteren 10 Cm. tief, 9 Cm. breit, 6 Cm. hoch. – Um die Temperatur im Inneren, welche 100° C. nie ganz erreicht, wirklich auf 100° zu bringen, schliesst F. Rochleder (briefliche Mittheilung) *b* mit einem zweischenkeligen Rohre, dessen äusserer längerer Schenkel in einen mit Wasser gefüllten Cylinder taucht. In *a* kommt in dem Falle eine hinlänglich hohe Trich-

Fig. 26.



terröhre, luftdicht eingesetzt in einen Kork. Ihr unteres Ende bleibt 1 Zoll vom Boden.

In grösseren analytischen Laboratorien wird gewöhnlich zum Behuf der Darstellung des destillirten Wassers den ganzen Tag über Wasser im Kochen erhalten. Ich gebe den Kesseln die Gestalt viereckiger, etwas länglicher Kasten, z. B. 120 Cm. lang, 60 Cm. breit, 24 Cm. hoch, lasse in die vordere Wand 2 Reihen solcher Trockenschränkchen, wie sie Fig. 26 zeigt, über einander einlöthen und gewinne dadurch so viele Schränkchen, dass fast jeder Praktikant ein besonderes benutzen kann. Den meisten Schränkchen gebe ich eine Breite und Tiefe von 11 bis 12 Cm. und eine Höhe von 8 Cm., einigen aber gebe ich grössere Breite und Tiefe, und zwar eine solche von 16 Cm., damit auch etwas grössere Schalen eingesetzt werden können.

Die zu trocknenden Substanzen kommen in der Regel auf Uhrgläsern in die dann zu verschliessenden Schränkchen. Während des Trocknens stellt man die Uhrgläser in einander, beim Wägen hingegen deckt man eins mit dem anderen. Ehe man sie auf die Wage stellt, müssen sie kalt geworden sein. Bei hygroskopischen Substanzen beugt man dem Umstande, dass die Substanzen beim Erkalten wieder Wasser anziehen, dadurch vor, dass man sehr gut schliessende Uhrgläser wählt, dieselben zwischen eine Klammer schiebt, welche sie fest gegen einander presst (Fig. 27), und sie sammt der darin getrockneten Substanz unter einer Glocke über Schwefelsäure (Fig. 22) erkalten lässt. — Diese letzteren Angaben haben allgemeine Geltung und werden daher bei der Beschreibung des Trocknens mit anderen Apparaten nicht wieder angeführt.

Fig. 27.

Die zum Gegeneinanderpressen der Uhrgläser dienenden Klammern, welche man, wenn die Gewichtsabnahme beim Trocknen bestimmt werden soll, von Anfang an als zu den Uhrgläsern gehörig betrachtet und mitwägt, bestehen aus zwei etwa 10 Cm. langen und 1 Cm. breiten Streifen von dünnem Messingblech, welche auf einander gelegt und an den Enden auf eine Strecke von 5 bis 6 Mm. mit Schlagloth gut zusammengelöthet sind.

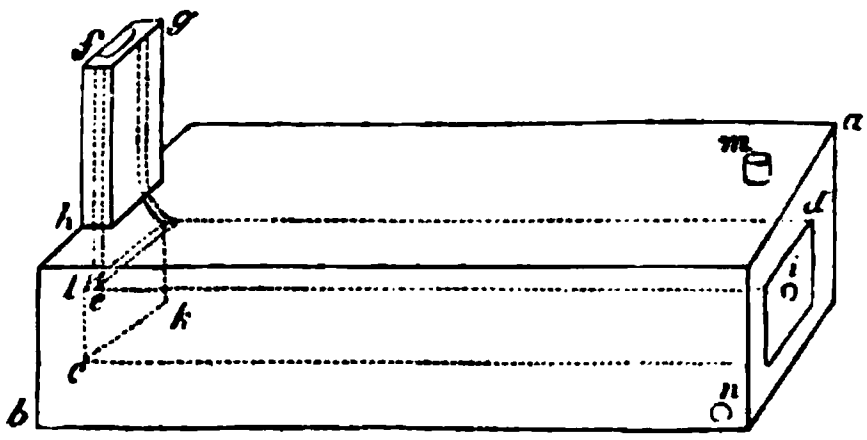
Die folgenden Apparate dienen dazu, in einem Luftstrome zu trocknen.

Bei Fig. 28 A (s. f. S.) wird der Luftstrom bloss durch die Erwärmung der Luft bewirkt, daher die Anwendung dieses Apparates sehr bequem ist.

ab ist ein Kasten von Kupfer- oder Weissblech, in welchem der Canal *cd* eingelöthet ist; mit diesem steht der aufsteigende Canal *ef* in Verbindung, welcher von der mit dem Kasten *ab* communicirenden Hülle *gh* auf drei Seiten umgeben ist. Diese Hülle ist oben nicht mit einer Oeffnung versehen. Bei *i* ist ein rundes, in den Canal führendes, mit einem Kork verschliessbares Loch, *lk* lässt sich mit einem in einer Falze laufenden, gut passenden Schieber verschliessen.

Beim Gebrauche wird durch die Oeffnung *m* die äussere Hülle mit Wasser halb angefüllt (die Oeffnung *n*, welche dazu dient, das Wasser abzulassen, ist mit einem Kork verschlossen) und dieses zum Kochen erhitzt. Die zu trocknenden Substanzen werden auf Uhrgläsern in die Höhlungen des in Fig. 28 B abgebildeten Schiebers gesetzt, dieser bei *lk* in den Canal eingebracht und der Canal alsdann durch das oben genannte vorzuschiebende Blech verschlossen.

Fig. 28 A.



B

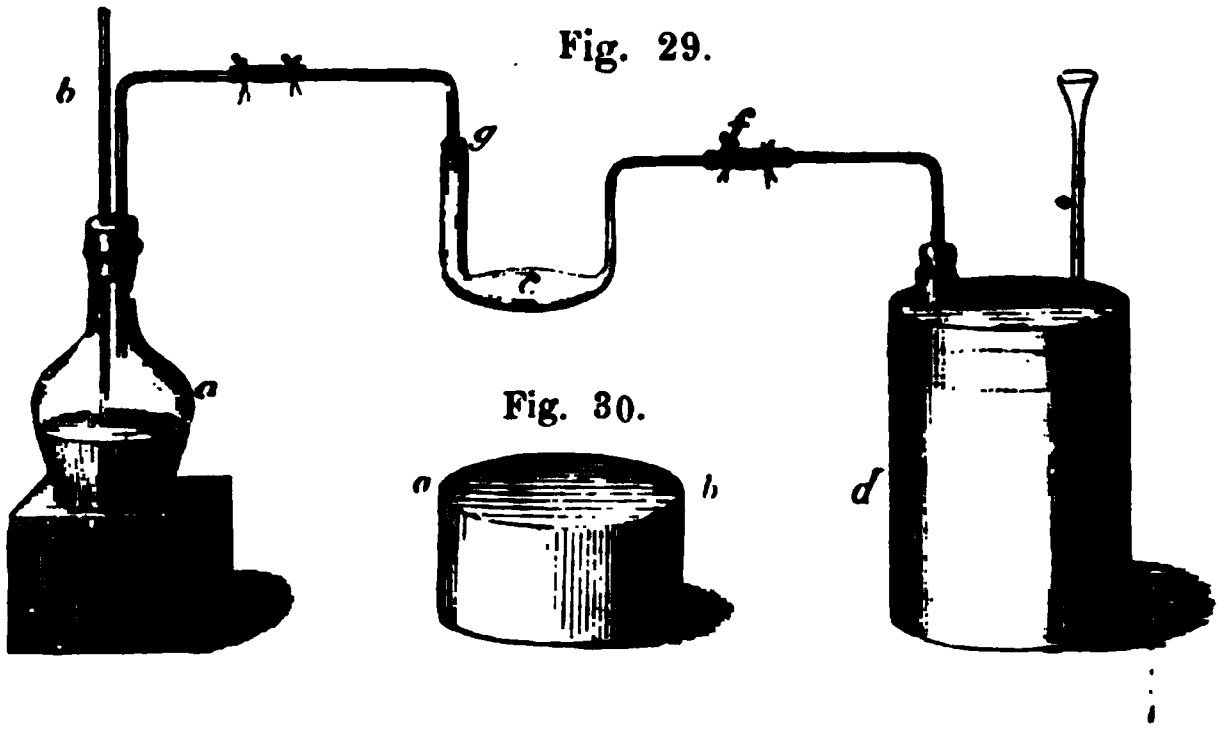
In dem durch ihn umgebenden Dampferhitzten Schornsteine entsteht alsbald ein Strömen der erwärmten Luft nach oben, welches zur Folge hat, dass durch die Oeffnung *i* kalte Luft nachdringt, über die zu trocknenden Substanzen hinströmt und die verdunstende Feuchtigkeit mit hinwegführt.

Den nachtheiligen Umstand, dass die Substanzen durch die nachströmende kalte Luft immer etwas unter 100° erhalten werden, beseitigt man leicht, wenn man die Luft durch eine unter dem Canal seiner ganzen Länge nach angelöthete, hin- und zurückführende Röhre in diesen eintreten lässt. Die Luft ist alsdann schon auf 100° erhitzt, bevor sie mit den Substanzen in Berührung kommt. Es ist diese Röhre auf der Zeichnung weggelassen worden, um der Deutlichkeit letzterer keinen Eintrag zu thun. — Sehr zweckmässig kann man auch die Oeffnung *m* mit verschieden grossen, runden, in die Oberseite des Kastens geschnittenen und mit Deckeln verschliessbaren Ausschnitten vertauschen, auf die man kleine Schalen zum Abdampfen aufsetzt. — Dem Apparat giebt man je nach Bedürfniss eine Länge von 20 bis 30 Cm., eine Tiefe und Höhe von etwa 10 Cm. Der Canal sei 5 Cm. breit und 2,5 Cm. hoch. — Sollte man statt des durch den kleinen Schornstein bewirkten schwachen Luftstromes einen stärkeren wünschen, so bläst man mittelst eines Gasometers, eines Kautschukballons oder einer sonstigen Vorrichtung durch die Oeffnung *c* Luft ein, welche man durch Schwefelsäure oder ein Chlorcalciumrohr hat streichen lassen. — Wünscht man eine höhere Temperatur, als die des siedenden Wassers, so füllt man den (kupfernen) Apparat mit Oel und bestimmt die Temperatur durch ein Thermometer, welches man mit Hülfe eines Korks in die Oeffnung *m* steckt.

In Fig. 29 wird der Luftstrom durch ausfliessendes Wasser bewirkt. *a* ist ein zum dritten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Kolben, *c* ein Glasgefäss (eine sogenannte Liebig'sche Trockenröhre), *d* ein Gefäss von Blech, bei *e* mit einem Hahn versehen, im Uebrigen so eingerichtet, wie die Figur zeigt. — Fig. 30 ist ein kleiner Kessel von Weissblech,

verschliessbar durch den mit den Ausschnitten *a* und *b* versehenen Deckel.

Beim Gebrauche kommt die zu trocknende Substanz in *c* und dieses in das Kesselchen Fig. 30, in welchem über einer Gas- oder Spirituslampe Wasser zum Kochen erhitzt wird. *d* wird mit Wasser gefüllt, alsdann *c* durch den Kork *g* mit dem Kolben *a*, durch das Kautschukröhrchen *f* mit *d* verbunden. Oeffnet man jetzt den Hahn *e*, so dass das Wasser ausfliesst, so dringt die Luft bei *b* ein, wird durch die Schwefelsäure entwässert



und streicht alsdann trocken über die in *c* enthaltene erhitzte Substanz; diese war am Anfange sammt dem Glasgefässe *c* gewogen, sie wird nach dem Trocknen wieder in ihm gewogen und das Trocknen fortgesetzt, bis die letzten Wägungen nicht mehr differiren. — Da durch den Luftstrom die Substanz in *c* immer abgekühlt wird, so erreicht sie niemals wirklich 100°; es ist daher zuweilen zweckmässig, statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung in das Kesselchen zu bringen.

Berücksichtigt man diesen Umstand, so trocknen in dem zuletzt genannten Apparate Substanzen am schnellsten. Für solche, welche bei 100° schmelzen oder zusammensintern, ist er jedoch nicht geeignet.

§. 29.

e. Körper, welche bei 100° ihre Feuchtigkeit nicht vollständig oder erst nach sehr langer Zeit verlieren, die aber beim Glühen zersetzt werden.

Zum Trocknen solcher wendet man Luft- oder Oelbäder oder auch Trockenscheiben an, und trocknet bei 110°, 120° C. und bei noch höheren Temperaturen, bald mit, bald ohne Luftstrom, bald im luftverdünnten Raum, bald in verdünnter Kohlensäure.

Fig. 31 und Fig. 32 (a. f. S.) sind Luftbäder von einfachster Construction, ersteres zum gleichzeitigen Trocknen mehrerer, letzteres zum Trocknen einer Substanz besonders geeignet.

ab in Fig. 31 ist ein Kasten von starkem Kupferblech mit Messing gelöthet, von 15 bis 20 Cm. Breite und Tiefe und entsprechender Höhe. Durch die Oeffnung *c* ragt das in einen Kork eingeklemmte

Thermometer *d* in den inneren Raum des Kastens. *e* ist ein Gestell von Draht, auf welches die Uhrgläser mit den zu trocknenden Substanzen gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer Gas-, Spiritus- oder Oellampe. Ist die Temperatur bis zu dem beabsichtigten Punkte gestiegen, so erhält man sie auf demselben durch Regulirung der Flamme*). Es gelingt leicht, die Hitze mit geringen Schwankungen constant zu erhalten. Zweckmässig ist es, um die Abkühlung von aussen möglichst zu beschränken, über den ganzen Apparat eine Hülle von Pappe zu stülpen, welche vorn eine bewegliche Wand hat.

Fig. 31.

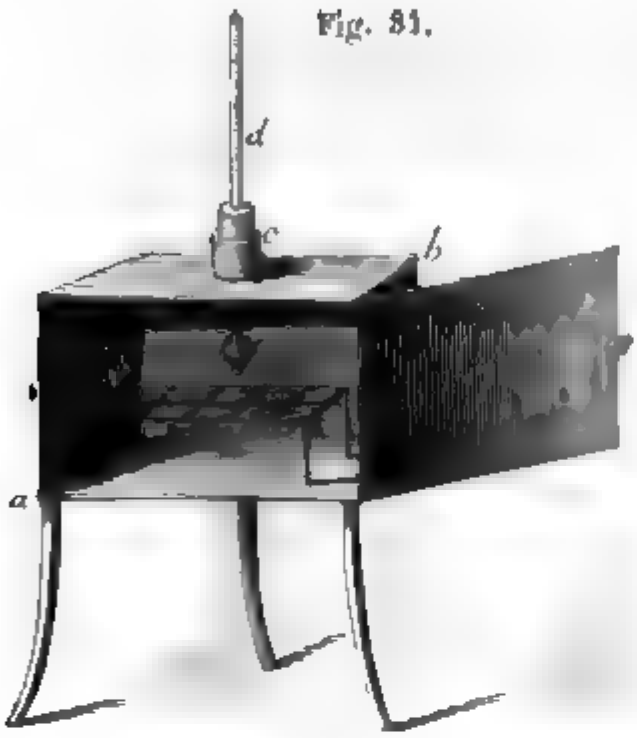


Fig. 32.

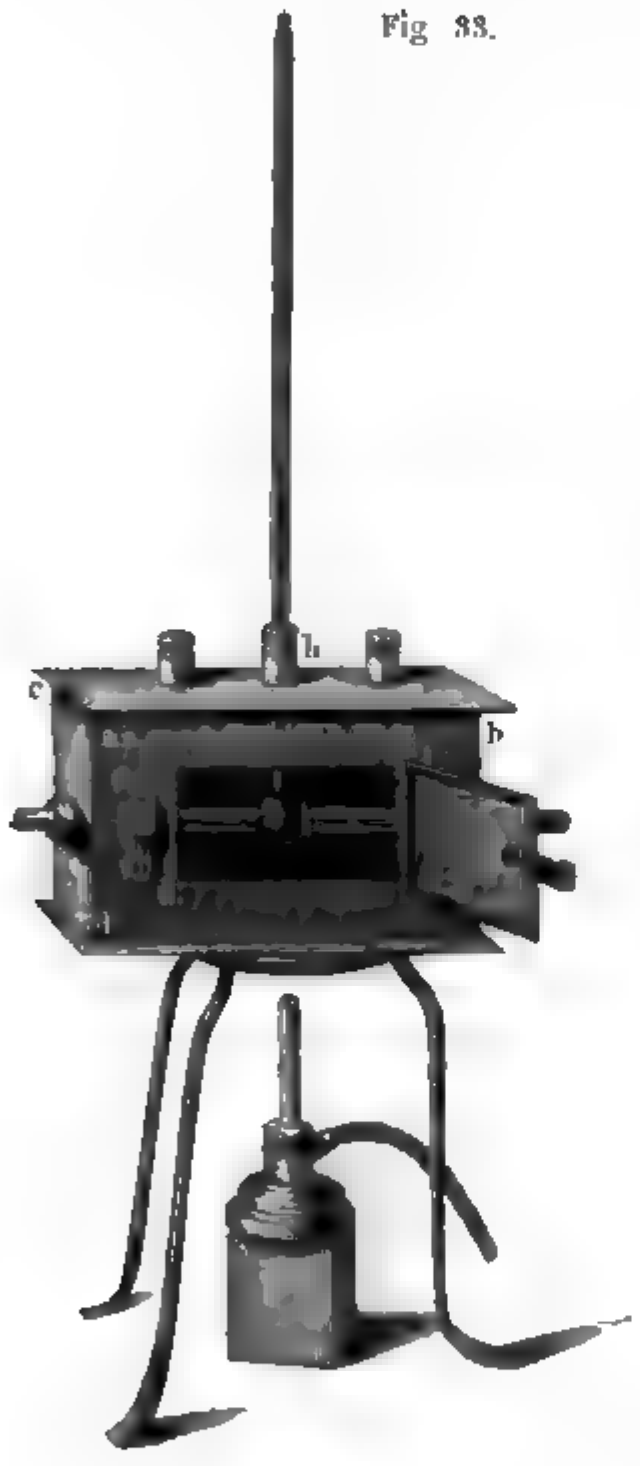
Fig. 32 besteht aus einer Büchse von starkem Kupferblech, *A*, von etwa 11 Cm. Höhe und 9 Cm. Durchmesser. Sie ist verschlossen durch den mit schmalem Rand versehenen, lose schliessenden Deckel *B*, welcher zwei Oeffnungen *C* und *E* hat. *C* ist bestimmt zur Aufnahme des mittelst eines Korks einzusetzenden Thermometers, *E* gestattet den Wasserdämpfen Ausgang und wird je nach Umständen gar nicht oder lose verschlossen. Innerhalb der Büchse sind in halber Höhe drei Stifte angebracht; sie tragen ein Dreieck von mässig dickem Draht, auf welches der die Substanz enthaltende Tiegel unbedeckt gesetzt wird. Die Kugel des Thermometers befindet sich möglichst nahe am Tiegel, ohne aber das Drahtdreieck zu berühren. Die Erhitzung geschieht mittelst einer Gas- oder Weingeistlampe. Wenn der Apparat so weit erkaltet ist, dass man denselben gut anfassen kann, nimmt man den Deckel ab, bringt den noch warmen Tiegel heraus, bedeckt ihn und lässt ihn zum Behuf des Wägens unter dem Exsiccator erkalten.

Das Luftbad, Fig. 33, dient zum Trocknen von Substanzen in einer Kugelröhre, bei gleichzeitiger Anwendung eines trockenen Luftstromes. Dasselbe ist von Eisenblech angefertigt und stellt, wie man sieht, ein hohles Kästchen dar. Folgende Dimensionen entsprechen dem Zwecke vollkommen gut. $ab = 20$, $ac = 13$, $ad = 12$, $ef = 11$, $eg = 6$ Cm. Der Durchmesser der auf beiden Seiten angebrachten kurzen Ansätze be-

*) Benutzt man Leuchtgas zum Erhitzen, so kann man sich des von Bunsen verbesserten Kemp'schen Regulators bedienen, um constante Temperaturen zu erzielen, wie solche vom Mechanicus Desaga in Heidelberg geliefert werden.

trägt 16 Mm. Das Thermometer wird so weit herabgeschoben, dass seine Kugel die der Kugelröhre seitlich berührt und mit derselben in gleicher Höhe ist. Zu dem Ende darf die Oeffnung *h* nicht genau in der Mittellinie, sondern muss 1 Cm. hinter derselben angebracht sein. — In diesem Apparate kann man leicht eine Temperatur von 200 bis 260° C. hervorbringen. — Um den trockenen Luftstrom herzustellen, verbindet man das eine der hervorragenden Enden des Kugelrohres mit einem Aspirator, wie in Fig. 29, das andere mit einem Chlorcalciumrohr, und lässt das Wasser des ersteren anfangs rascher, zuletzt langsamer ausströpfeln. Soll das Rohr mit der getrockneten Substanz gewogen werden, so lässt man es erkalten, während noch getrocknete Luft hindurchstreicht.

Fig 33.



Bei dem Luftbade Fig. 34 (a. f. S.) wird das Trocknen durch Luftwechsel und luftverdünnten Raum unterstützt.

a ist ein oben mit zwei Oeffnungen versehenes, mit Messing gelöthetes Gefäss von starkem Kupferblech, *b* ein Glasröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, *c* ein Thermometer, *d* eine Chlorcalciumröhre, *e* eine kleine Handluftpumpe.

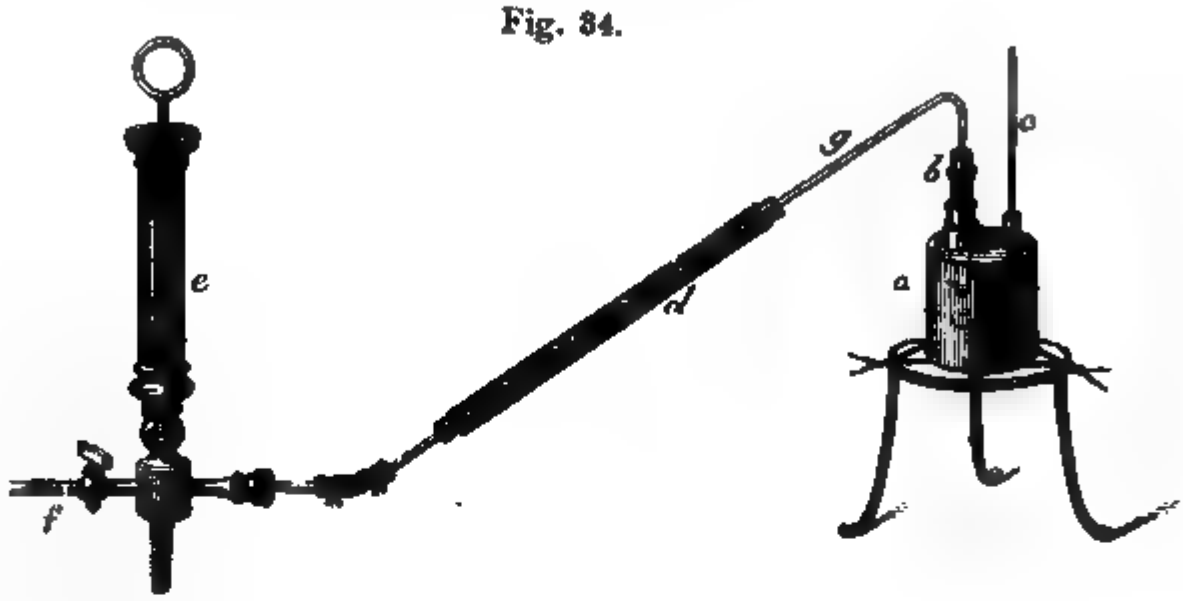
Beim Gebrauche erhitzt man *a* bis zum erwünschten Grade und pumpt alsdann *b* und *d* luftleer. Nach einigen Minuten lässt man durch den Hahn *f* wiederum Luft einströmen, welche über das Chlorcalcium streichend völlig getrocknet wird, pumpt wieder aus und fährt so fort, bis in der Röhre *g* sich nicht der mindeste Beschlag von Feuchtigkeit mehr zeigt, wenn man sie durch Umgeben mit äthergetränkter Baumwolle abkühlt. —

§. 30.

Als Oelbad dient in der Regel das in Fig. 26 dargestellte Trockenschränkchen von Kupfer, dessen äussere Hülle alsdann zu $^2/_3$ mit geläu-

tertem Rüböl gefüllt wird. Zur Erkennung der Temperatur setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes in die Oeffnung *a* ein Thermometer ein, so dass seine Kugel fast bis zum Boden reicht, jedenfalls aber ganz von Oel umgeben ist. — Da das Oel beim Erhitzen einen üblen und

Fig. 34.

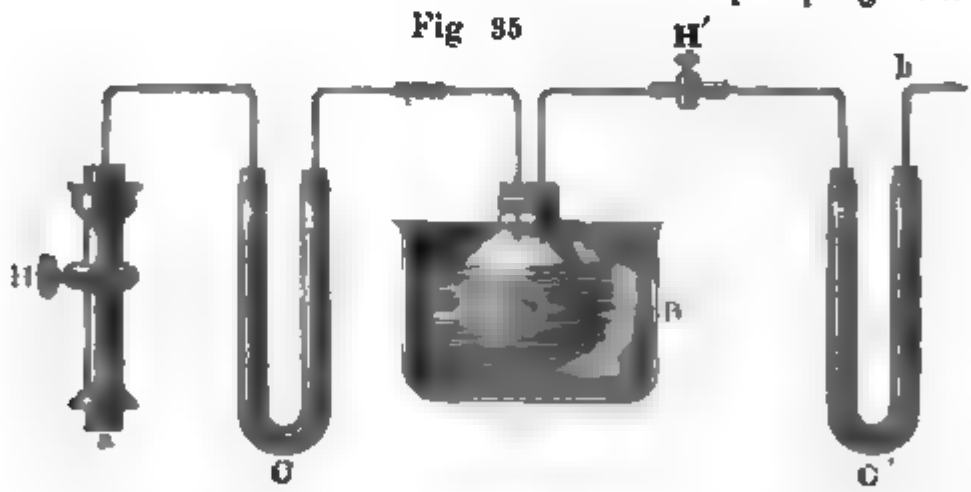


belästigenden Geruch verbreitet, so ersetze ich dasselbe in neuerer Zeit öfters durch Paraffin, welches jetzt billig zu haben ist. — Auch das in Fig. 34 dargestellte Luftbad kann als Oelbad benutzt werden. Soll hierbei die Substanz nach dem Trocknen in einem Röhrchen gewogen werden, so wählt man ein kürzeres Röhrchen, welches sich in das im Oel stehende bequem einschieben lässt.

Manche organische Substanzen erleiden, wenn sie bei höherer Temperatur getrocknet werden, unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes Veränderung (vergl. Fr. Rochleder, Journ. für prakt. Chemie 66. 208). Man hat alsdann beim Trocknen Berührung mit Sauerstoff auszuschliessen.

Fig. 35 stellt den zu diesem Behufe von Rochleder construirten Apparat dar. Der Hahn *H* wird bei *a* auf die Luftpumpe geschraubt, bei

Fig 35



b ist der Apparat mit einem Kautschuksack (oder auch einer Blase), der mit Kohlensäure gefüllt ist, durch einen Kautschukschlauch verbunden. *B* ist ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein Thermometer ersichtlich, in dem Bade befindet sich ein Gefäss von starkem Glase mit weiter Mündung *S*, welches dazu dient, die zu trocknende, in einem unten zuge-

schmolzenen, möglichst weiten Glasrohre befindliche Substanz aufzunehmen. Durch Pumpen, während der Hahn *H* geöffnet ist, wird in *S* die Luft verdünnt, durch Oeffnen des Hahns *H'*, nachdem *H* geschlossen wurde, füllt sich der Apparat mit Kohlensäure, welche beim Durchgange durch das Chlorcalciumrohr *C* ihre Feuchtigkeit abgegeben hat. Durch Wiederholung dieser Operationen wird der Apparat gänzlich mit trockener Kohlensäure gefüllt. Man schliesst darauf *H'* und pumpt aus. Hierauf erhitzt man das Oelbad auf den beliebigen Temperaturgrad, während von Zeit zu Zeit durch den Hahn *H'* Kohlensäure zugelassen wird. Pumpt man nun diese nach Schluss des Hahnes *H'* aus, so entfernt man mit der Kohlensäure zugleich die von ihr aufgenommene Feuchtigkeit, welche in dem Chlorcalciumrohre *C* zurückbleibt. Innerhalb einer Stunde ist das Trocknen vollendet.

§. 31.

Für technische und agricultur-chemische Untersuchungen, bei denen eine Anzahl Proben zugleich bei höherer Temperatur getrocknet werden sollen, empfehle ich die in Fig. 36 dargestellte, von mir construirte Trockenscheibe.

Fig. 36

Die auf dem Dreifusse ruhende abgedrehte gusseiserne Scheibe hat 21 Cm. Durchmesser und 37 Mm. Dicke. Dieselbe hat somit eine bedeutende Masse, — ihr Gewicht beträgt 8 Kilogramme. Hierin liegt der Grund, dass sie sich sehr gleichmässig erwärmt, und dass man den gewünschten Temperaturgrad leicht einhalten kann. — In der Scheibe befinden sich, in gleichen Abständen um das Centrum vertheilt, sechs glatt ausgedrehte cylindrische Vertiefungen, in welche sechs gedrehte cylindrische Messingpfännchen, von 55 Mm. Durchmesser und 18 Mm. Höhe im Lichten, ein wenig lose eingepasst sind, so dass sie auch nach dem Erwärmen leicht herausgenommen werden können. Jedes Pfännchen hat einen kleinen Stiel, welcher der Peripherie der Scheibe zugewendet und ebenfalls in diese eingelassen ist; auf den Stielen sind die Nummern 1 bis 6 eingeschlagen, eben solche befinden sich auch hinter den cylindrischen Vertiefungen, so dass jedes

Pfännchen immer in seine bestimmte Vertiefung kommt. Die Mittelpunkte der Pfännchen sind von dem Centrum der Scheibe 6,5 Cm. entfernt, die Ränder derselben liegen mit der Oberfläche der Scheibe in einer Ebene. — Von den Pfännchen sind fünf für die Proben (Erzproben, Pflanzentheile etc.), das sechste zur Aufnahme des Thermometers bestimmt. Zu dem Ende passt in das letztere ein Messingring, der 3 Cm. über die Oberfläche herausragt. Das durch denselben erhöhte Pfännchen füllt man mit Messing- oder Kupferfeile und senkt in diese die Kugel des Thermometers so ein, dass sie den Boden berührt. — Die Wärmequelle lässt man auf das Centrum der Scheibe wirken.

e. Körper, welche beim Glühen keine Veränderung erleiden, z. B. schwefelsaurer Baryt, Pottasche etc., sind am leichtesten von Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt sie in einen Platin- oder Porzellantiegel und erhitzt sie über der Gas- oder Weingeistlampe, bis der Zweck erreicht ist. Nach einigem Abkühlen bringt man die noch heissen Tiegel unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten.

III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen.

§. 32.

Wenn man eine allgemeine analytische Methode mit einiger Schärfe aufstellen will, so muss der Kreis der Körper, für welche sie passend sein soll, ein wenigstens in seinen äusseren Umrissen begrenzter sein; denn wenn man einen Weg machen will, so muss man die Punkte kennen, die er berühren soll. Um mich in dieser Hinsicht sicher zu stellen, schicke ich voraus, dass ich bei Aufstellung des jetzt folgenden allgemeinen analytischen Verfahrens nur die Trennung und Gewichtsbestimmung der Metalle und ihrer Verbindungen mit Metalloiden, ferner der Säuren und salzartigen Verbindungen unorganischer Natur im Auge habe. Für andere Verbindungen lässt sich nicht gut eine allgemein gültige Methode entwerfen, man müsste denn das anführen wollen, dass ihre Bestandtheile in der Regel erst in Säuren oder Basen verwandelt werden müssen, ehe man zu ihrer Trennung und Gewichtsbestimmung übergehen kann, so bei Schwefelphosphor, Chlorschwefel, Chlorjod, Schwefelstickstoff etc.

Von den zu untersuchenden Substanzen wird vorausgesetzt, dass sie ihren Eigenschaften nach und nach der Qualität ihrer Bestandtheile genau bekannt sind. Aus diesen Daten lässt sich alsdann ersehen, ob die Bestimmung aller Bestandtheile auf directe Weise nothwendig ist, ob dieselbe in einer und derselben Menge der Substanz vorgenommen werden kann, oder ob es zweckmässiger ist, zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der Substanz in Arbeit zu nehmen. Man hat z. B. ein Gemenge von Chlornatrium und wasserfreiem

schwefelsauren Natron; das Verhältniss, in dem sie gemengt sind, soll gefunden werden. Es wäre hier gewiss überflüssig, jeden einzelnen Bestandtheil direct zu bestimmen, eine einfache Betrachtung zeigt uns, dass die Kenntniss der Chlor- oder Schwefelsäure-Menge schon hinreicht, die gestellte Frage zu beantworten, — sie lehrt uns ferner, dass, sofern wir Chlor und Schwefelsäure bestimmen, wir sogar eine untrügliche Controle für die Richtigkeit der Analyse haben, indem beide sammt den ihnen äquivalenten Mengen Natrium und Natron, zusammen gleich sein müssen dem Gewichte der genommenen Mischung.

Diese Bestimmungen könnte man nun entweder mit einer und derselben Menge Substanz ausführen, indem man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann im Filtrat die Salzsäure durch Silberlösung fällte, oder man könnte zu jeder dieser Bestimmungen eine besondere Quantität des Gemenges verwenden. — Hat man keinen Mangel an Substanz, so ist die letztere Verfahrungsweise, im Falle man mit völlig homogenen Substanzen zu thun hat und sofern sie überhaupt angeht, bequemer und meist auch von genauerem Resultat, weil man bei der ersteren durch das bei Trennungen unvermeidliche Auswaschen immer so beträchtliche Mengen Flüssigkeit erhält, dass die Analyse dadurch verzögert und ein Verlust weniger leicht vermieden wird.

Ehe man eine Analyse beginnt, entwerfe man sich, wenigstens bei allen grösseren oder schwierigeren Arbeiten, einen genauen schriftlichen Plan und mache während der ganzen Arbeit genaue schriftliche Notizen über Alles, was man thut. Es ist im höchsten Grade unklug, sich bei grösseren Arbeiten auf das Gedächtniss verlassen zu wollen. Kommen die, welche glauben dies thun zu können, 8 oder 14 Tage nach dem Beginn der Analyse an die Ausarbeitung, so merken sie in der Regel zu spät, dass sie Vieles vergessen haben, was zu wissen ihnen jetzt wichtig erscheint. Das Geistige und Wissenschaftliche in der chemischen Analyse ist die Entwerfung und genaue Prüfung des Planes; Scharfsinn und klares Ueberschauen aller einschlagenden chemischen Verhältnisse müssen sich dabei unterstützen. Wer ohne durchdachten Plan arbeitet, hat nicht das Recht zu sagen, er treibe Chemie; denn ein gedankenloses Aneinanderreihen von Filtrationen, Abdampfungen, Glühungen und Wägungen, und wären die einzelnen Operationen auch noch so sorgfältig ausgeführt, ist nicht Chemie.

Wir gehen jetzt zu den einzelnen, immer oder meist bei der eigentlichen Analyse vorkommenden, Operationen über.

§. 33.

1. Das Abwägen der Substanz.

Die Menge des Körpers, welcher zur Analyse zu verwenden ist, hängt von der Art der Bestandtheile ab, und es ist demnach eigentlich

unmöglich, dieselbe im Allgemeinen näher zu bezeichnen. Um im Kochsalz das Chlor zu bestimmen, ist ein halbes Gramm und selbst noch weniger hinreichend, von obigem Gemenge von Glaubersalz und Kochsalz würde 1 Gramm genügen, von Pflanzenaschen, zusammengesetzteren Mineralien etc. ist es nothwendig, 3 bis 4 Gramm oder noch mehr zu nehmen etc. Eine Quantität von 1 bis 3 Gramm kann sonach als die in den meisten Fällen geeignete bezeichnet werden. — Sollen aber Bestandtheile von Substanzen bestimmt werden, die nur in sehr geringer Menge in denselben enthalten sind, z. B. Alkalien in Kalksteinen, Phosphor oder Schwefel im Gusseisen etc., so ist man oft genöthigt, zur Bestimmung dieser Bestandtheile weit grössere Mengen der Substanz, z. B. 10, 20, 50 Gramm in Arbeit zu nehmen.

Je mehr Substanz man nimmt, um so genauer fallen die Analysen aus, je weniger man verwendet, um so schneller kommt man in der Regel zum Ziel. Man strebe darnach, Genauigkeit und Zeitersparniss auf passende Weise zu verbinden. Je weniger Substanz man nimmt, um so genauer muss man wägen, je mehr man verwendet, um so weniger schadet eine Ungenauigkeit. Man pflegt bei Analysen in etwas grösserem Maassstabe bis auf 1 Milligramm, bei solchen ganz kleiner Mengen Substanz auf $^1/_{10}$ Milligramm genau zu wägen.

Sollen zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile eines Körpers verschiedene Quantitäten desselben in Arbeit genommen werden, so ist es am zweckmässigsten, dieselben hinter einander abzuwägen. Man bestimmt zu dem Ende die Gesammtmenge der Substanz in einem Glasröhrchen oder dergl. und wägt die einzelnen Portionen auf die Weise, dass man aus dem Röhrchen in die geeigneten Gefässe in eins nach dem anderen die passende Menge herausschüttet und dieselbe jedesmal durch die Gewichtsabnahme des Röhrchens bestimmt.

Sehr oft kann man sich auch dadurch die Arbeit wesentlich erleichtern, dass man eine grössere Quantität der Substanz abwägt, sie zu $^1/_4$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ Liter löst und dann zu den einzelnen Bestimmungen aliquote Theile mit der 50 oder 100 CC. Pipette herausnimmt. Die erste und wesentlichste Bedingung dieses Verfahrens ist natürlicherweise die, dass die Pipetten mit den Messkolben genau übereinstimmen. Wenn man die §. 18 u. §. 20 angegebene, etwas umständlichere Prüfung umgehen will, kann man dies auch so einfach feststellen, dass man die Pipetten 5 Mal, 10 Mal etc. in die Kolben auslaufen lässt und beobachtet, ob das so hereingebrachte Volumen mit dem genau übereinstimmt, welches die Marke des Messkolbens angiebt.

§. 34.

2. Die Wasserbestimmung.

Enthält der zu untersuchende Körper Wasser, so macht man meistentheils mit der Bestimmung desselben den Anfang. Diese Operation

ist in der Regel einfach, zuweilen schwieriger. Die geringere oder grössere Schwierigkeit ist davon abhängig, ob die Verbindungen ihr Wasser leicht abgeben oder nicht, ob sie Glühhitze vertragen ohne zersetzt zu werden und ob sie auch schon bei gelinderem Erhitzen ausser dem Wasser noch andere flüchtige Stoffe verlieren. —

Von der genauen Ausführung der Wasserbestimmung ist es häufig abhängig, ob die Constitution einer Verbindung richtig erkannt wird oder nicht; in vielen Fällen, z B. bei der Analyse von Salzen bekannter Säuren, reicht die Bestimmung des Wassergehaltes allein hin, um die Formel der Salze aufzustellen. Die Bestimmung des Wassergehaltes ist daher eine der am häufigsten vorkommenden, wie eine der wichtigsten Aufgaben der quantitativen Analyse. Ihre Ausführung geschieht auf zweierlei Art, entweder nämlich aus dem Gewichtsverlust der Substanz, oder durch directe Wägung des Wassers.

§. 35.

a. Wasserbestimmung aus dem Gewichtsverlust.

Dieselbe wird ihrer Einfachheit halber am häufigsten angewendet. Je nach der Beschaffenheit des auf seinen Wassergehalt zu prüfenden Körpers befolgt man dabei eine oder die andere der folgenden Methoden.

α. Die Substanz lässt sich glühen, ohne anderweitige Bestandtheile zu verlieren und ohne Sauerstoff aufzunehmen.

Man wägt dieselbe in einem Platin- oder Porzellantiegel ab und erhitzt bei anfangs sehr gelinder, allmählich verstärkter Hitze über der Gas- oder Weingeistlampe. Nachdem der Tiegel einige Zeit im Glühen erhalten worden ist, lässt man ihn etwas abkühlen, bringt ihn noch warm unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten. Man glüht alsdann nochmals und wägt nach dem Erkalten wiederum. — Zeigt die letzte Wägung keine Gewichtsabnahme mehr, so ist die Bestimmung beendigt, andernfalls muss sie wiederholt werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Bei Silicaten hat man darauf zu sehen, dass das Glühen möglichst gesteigert werde, indem manche derselben (z. B. Talk, Speckstein, Nephrit) ihr Wasser erst in der Rothgluth abzugeben anfangen und es erst in der Gelbgluth vollständig verlieren (Th. Scheerer, Jahresber. von Liebig und Kopp 1851. 610).

Bei Substanzen, welche sich stark blähen, oder zum Spritzen geneigt sind, nimmt man das Glühen zuweilen mit gutem Erfolge in einem kleinen Glaskolben oder Retörtchen vor. Man versäume nicht, den zuletzt im Gefässe bleibenden Wasserdampf durch Aussaugen mittelst einer Glasröhre zu entfernen.

Decrepitirende Salze (z. B. Kochsalz) bringe man — wo möglich

fein zerrieben — in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stelle diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten, wäge, erwärme nun erst längere Zeit gelinde, dann stärker und wäge nach dem Erkalten wieder.

β. Die Substanz giebt beim Glühen anderweitige Substanzen nicht ab, ist aber geneigt, Sauerstoff aufzunehmen (z. B. Eisenoxydulsalze). Man bringt alsdann die Substanz in die Kugel einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet durch diese einen langsamen Strom von durch Schwefelsäure getrockneter Kohlensäure und erhitzt die Substanz allmählich zum Glühen, erhält sie darin, bis alles Wasser ausgetrieben ist, lässt im Kohlensäurestrom erkalten und wägt. Bei Anwendung dieser Methode ist es übrigens immer anzurathen, das Wasser in einer mit der Kugelröhre durch einen Kork verbundenen Chlorcalciumröhre aufzufangen und diese zur Controle vorher und nachher zu wägen, vergl. §. 36.

Die Methode Vohls *), solche Substanzen im gewogenen Platin- oder Porzellantiegel mit einer überschüssigen gewogenen Menge reinen, durch Schmelzen bei gelinder Hitze völlig entwässerten, sauren chromsauren Kalis zu mischen, dann etwas Wasser zuzufügen, vorsichtig einzudampfen und bei 200° C. zu trocknen, wobei die Wassermenge durch den Gewichtsverlust angegeben wird, liefert gewiss in vielen Fällen befriedigende Resultate, scheint mir aber weder besser noch einfacher als das zuerst angegebene Verfahren. Dass sie bei Anwesenheit von organischen Substanzen oder von Ammonsalzen unstatthaft ist, ergiebt sich leicht. Das saure chromsaure Kali ist durch neutrales zu ersetzen, sofern bei Anwendung des ersteren eine Sauerstoff- oder Chlorentwickelung stattfindet, wie z. B. bei der Wasserbestimmung in Chlor- oder Schwefelsäure enthaltenden Eisenoxydulsalzen.

γ. Die Substanz verliert beim Glühen anderweitige Substanzen (Kohlensäure, Schwefelsäure, Fluorkiesel etc.).

In diesem Falle ist zunächt zu überlegen, ob sich das Wasser nicht schon bei einer niedrigeren Temperatur austreiben lässt, bei welcher eine sonstige Zersetzung oder Verflüchtigung noch nicht stattfindet. — Ist dies der Fall, so erhitzt man die Substanz im Wasserbade, oder man setzt sie, wenn die Temperatur höher sein soll, der durch ein Thermometer zu bestimmenden Hitze eines Luft- oder Oelbades aus, indem man je nach Umständen die Verflüchtigung des Wassers durch einen Luftstrom unterstützt oder nicht (vergl. §. 29 u. 30), — oder auch dadurch, dass man der Substanz, um sie porös zu erhalten, trockenen reinen Sand zusetzt (Annal. der Chem. und Pharm. 53. 233). — Auch unter diesen Verhältnissen darf der Versuch nie als beendigt betrachtet werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Genügt eine solche gelindere Erhitzung aus einem oder dem ande-

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 94. 216.

ren Grunde nicht, so beachte man, ob sich der Zweck nicht etwa erreichen lässt, wenn man dem Körper eine Substanz zumischt, welche den zur Verflüchtigung geneigten Bestandtheil bindet. — So lässt sich z. B. in der krystallisirten schwefelsauren Thonerde, welche beim Glühen mit dem Wasser Schwefelsäure verliert, dem Entweichen der letzteren vorbeugen, wenn man einen Ueberschuss (etwa die sechsfache Menge) von fein zertheiltem, frisch ausgeglühtem, reinem Bleioxyd zusetzt; während dagegen ein solcher Zusatz das Entweichen von Fluorkiesel aus Silicaten nicht zu hindern vermag (List, Annal. der Chem. und Pharm. 81. 189); — so lässt sich der Wassergehalt im käuflichen Jod bestimmen, wenn man dasselbe mit der achtfachen Menge Quecksilber zusammenreibt und dann bei 100° trocknet (Bolley, Dingler's polyt. Journ. 126. 39).

δ. Die Substanz enthält auf verschiedene Weise gebundenes und demnach bei verschiedenen Temperaturen sich verflüchtigendes Wasser. Solche Substanzen erhitzt man zuerst im Wasserbade, bis sie nicht mehr an Gewicht abnehmen, dann bei 150°, 200° oder 250° etc. im Oel- oder Luftbade und endlich über der Glühlampe.

Auf diese Art können die auf verschiedene Art gebundenen Wassermengen deutlich unterschieden und ihrem Gewichte nach bestimmt werden. So enthält z. B. der krystallisirte Kupfervitriol 28,87 Proc. Wasser, welche unter 140° C. und 7,22 Proc. Wasser, welche erst zwischen 220 bis 260° C. entweichen. Häufig ist es dabei zweckmässig, die Einwirkung der Wärme durch luftverdünnten Raum zu unterstützen. So verliert das Bittersalz bei 100° über Schwefelsäure im Vacuum 5, bei 132° C. an der Luft getrocknet das sechste und bei gelindem Glühen das siebente Aequivalent Wasser.

§. 36.

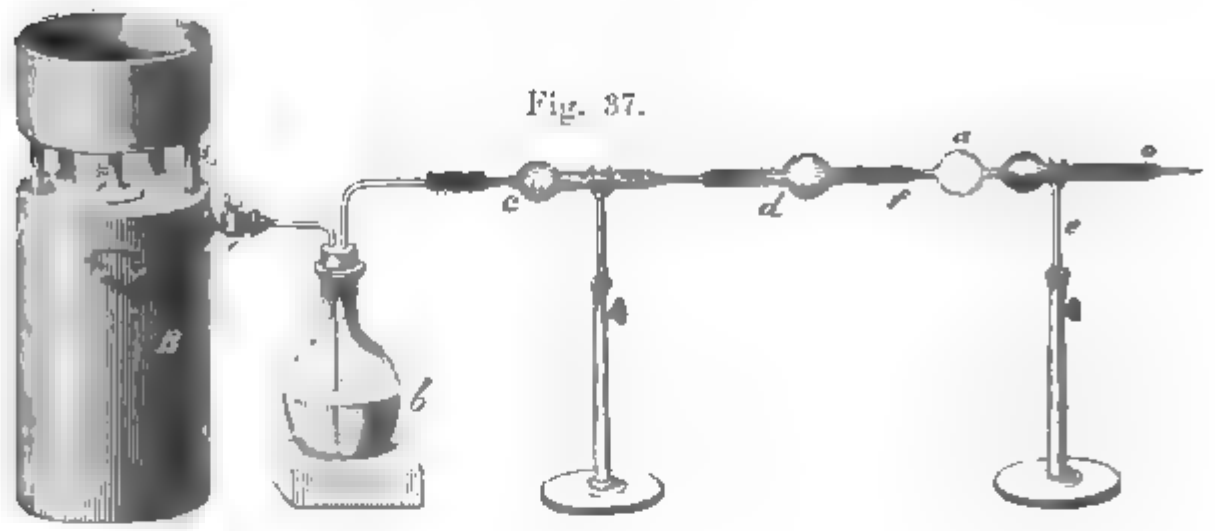
b. Bestimmung des Wassers durch directe Wägung desselben.

Will man die Bestimmung des Wassers durch directe Wägung vornehmen, sei es zur Controle, sei es, dass die Substanz beim Glühen einen auch durch einen Zusatz nicht zurückzuhaltenden Bestandtheil verliert (z. B. Kohlensäure, Sauerstoff), so treibt man das Wasser in der Weise durch Glühen aus, dass die Dämpfe condensirt und das Wasser in einem geeigneten Apparate theils so, theils durch Vermittelung einer hygroskopischen Substanz aufgefangen wird. Die Gewichtszunahme dieses Apparates giebt alsdann die Menge des Wassers an.

Die Ausführung kann man in mannigfacher Weise bewerkstelligen; eine der zweckmässigsten Methoden ist folgende (Fig. 37 a. f. S.):

B ist ein mit Luft gefüllter Gasometer, *b* ein zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllter Kolben, *c* und *ao* Chlorcalcium-

röhren, *d* eine Kugelröhre. — Zur Ausführung der Operation wägt man die Substanz, deren Wassergehalt bestimmt werden soll, in der wohlge-



trockneten Röhre *d* ab, verbindet alsdann *d* mit *c* und der genau gewogenen Chlorcalciumröhre *ao* durch gute, zuvor scharf getrocknete Korkstopfen, öffnet den Hahn des Gasometers ein wenig, so dass die in *b* und *c* vollständig entwässerte Luft langsam durch *d* streicht, erhitzt alsdann die Röhre *d* durch Unterhalten einer Weingeistlampe bei *f* bis über den Siedepunkt des Wassers (der Stopfen darf jedoch nicht anbrennen) und setzt zuletzt, während man bei *f* die angegebene Temperatur unterhält, die die Substanz enthaltende Kugel einer gelinden Glühhitze aus. Wenn alles Wasser ausgetrieben ist, lässt man die Luft noch bis zum Erkalten der Kugelröhre langsam durch den Apparat gehen, nimmt diesen dann auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr *ao* wieder. Seine Gewichtszunahme giebt die Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers an. Die leere Kugel, in welcher sich der grösste Theil des Wassers ansammelt, hat nicht allein den Zweck, ein Zerfliessen des Chlorcalciums zu verhindern, sondern gestattet auch, das verdichtete Wasser auszugiessen und auf seine Reaction und Reinheit zu untersuchen.

An dem Apparate kann man natürlicherweise vielerlei Abänderungen machen. Man kann die Chlorcalciumröhren Uförmig wählen, den mit Schwefelsäure gefüllten Kolben mit einem mit schwefelsäuregetränkten Bimssteinstücken gefüllten Uförmigen Rohre vertauschen, endlich auch den Luft hindurchdrückenden Gasometer durch einen bei *o* luftsaugenden Aspirator (Fig. 29) ersetzen, ohne dass dadurch der Erfolg verändert wird.

Anstatt einen mittelst eines Gasometers oder Aspirators erzeugten Luftstrom zum Fortführen und zuletzt zum Verdrängen des Wasserdampfes aus der Röhre anzuwenden, kann man auch in einer trockenen Röhre die Substanz nebst kohlensaurem Bleioxyd glühen, da dessen Kohlensäure beim Glühen entweicht und somit derselbe Zweck erreicht wird.

Man wendet diese Methode hauptsächlich dann an, wenn es sich darum handelt, eine Säure, welche sich sonst mit dem Wasser verflüchtigen würde, zurückzuhalten, z. B. bei der directen Bestimmung des Wassers im sauren schwefelsauren Kali etc.

Fig. 38 versinnlicht die Anordnung des Apparates.

Fig. 38.

ab ist ein gewöhnlicher Verbrennungsofen, *cf'* die zu glühende Röhre, von *c* bis *d* mit bis zum anfangenden Zersetzen geglühtem und in einer verschlossenen Röhre erkaltetem kohlensauren Bleioxyd gefüllt; von *d* bis *e* liegt die mit kohlensaurem Bleioxyd innig gemischte Substanz, von *e* bis *f* reines kohlensaures Bleioxyd. Durch den wohlgetrockneten Kork *f'* ist die Röhre mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr *g* verbunden. Bei der Operation erhitzt man die Röhre von *f'* nach *c* fortschreitend, indem man sie mit glühenden Kohlen umgiebt. Der vordere Theil derselben muss dabei so heiss erhalten werden, dass man ihn eben noch, aber kaum, mit den Fingern kurze Zeit anfassen kann. Alles Nähere siehe unten bei der organischen Elementaranalyse. Das Mischen nimmt man zweckmässig in der Röhre mit einem Drahte vor. Die Röhre kann kurz und ziemlich eng sein.

Die angeführten Methoden der directen Wasserbestimmung sind jedoch immer noch nicht für alle Fälle ausreichend, in welchen die §. 35 beschriebenen unzulässig sind; sie können nämlich nur dann mit Erfolg angewendet werden, wenn die mit dem Wasser entweichenden Substanzen von der Art sind, dass sie nicht ebenfalls ganz oder theilweise in der Chlorcalciumröhre (oder einer Kalihydrat oder schwefelsäuregetränkten Bimsstein enthaltenden Röhre, mit welcher man jene vertauschen könnte) verdichtet werden; so wären sie z. B. ganz geeignet, um den Wassergehalt des basisch kohlensauren Zinkoxyds zu bestimmen, unzulässig aber zur Bestimmung des Wassers im schwefelsauren Natronammon. In Fällen, wie der zuletzt erwähnte, muss man die Substanzen entweder gerade wie bei einer organischen Elementaranalyse (siehe unten) behandeln oder sich damit begnügen, das Wasser auf indirecte Weise zu bestimmen.

§. 37.

3. Das Ueberführen in gelösten Zustand.

Ehe die Analyse weiter verfolgt werden kann, ist es in den meisten Fällen erforderlich, die Substanz zuerst in Lösung überzuführen. Der einfachere Fall ist hierbei der, dass der Körper durch directes Behandeln mit Wasser, mit einer Säure oder einem Alkali u. s. w. gelöst wer-

den kann, umständlicher ist die Auflösung, wenn dieselbe durch vorhergehende Aufschliessung vorbereitet werden muss.

Hat man Substanzen zu analysiren, deren Bestandtheile zu Lösungsmitteln sich ganz verschieden verhalten, so ist es keineswegs nothwendig, die Substanz erst ganz zu lösen; im Gegentheil erreicht man die Trennung dann meistens am einfachsten und schnellsten durch die Lösungsmittel selbst. Hätte man z. B. ein Gemenge von salpetersaurem Kali, kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Baryt, so würde man diese Substanzen auf eine ganz genaue Weise trennen können, wenn man zuerst durch Wasser den Salpeter, dann durch Salzsäure den kohlensauren Kalk entfernte, der unlösliche schwefelsaure Baryt bliebe alsdann rein zurück.

§. 38.

a. Directe Auflösung.

Man nimmt sie je nach Umständen in Bechergläsern, Kolben oder Schalen vor und unterstützt die Einwirkung, wenn nöthig, durch Erwärmen. Das letztere geschieht am sichersten im Wasserbade. Nimmt man es über freiem Feuer oder im Sandbade vor, so hat man sich zu hüten, dass die Flüssigkeiten nicht in wallendes Kochen kommen, in welchem Falle ein Verlust durch Verspritzen, namentlich wenn sich die Flüssigkeit in einer Schale befindet, fast unvermeidlich ist. Flüssigkeiten, in welchen sich ein unlöslicher oder noch nicht gelöster Bodensatz befindet, stossen und spritzen, über der Lampe erhitzt, oft bei einer vom Siedepunkte noch weit entfernten Temperatur.

Ist eine Auflösung von Gasentwickelung begleitet, so nimmt man sie in einem schief zu stellenden Kolben vor, damit die aufspritzenden Tröpfchen an die Wandung des Gefässes geworfen und nicht durch den Gasstrom herausgerissen werden; oder auch in einem Becherglase, welches mit einem grossen Uhrglase bedeckt wird. Ist die Auflösung erfolgt und hat man das Gas durch Erwärmen auf dem Wasserbade ausgetrieben, so spritzt man das Uhrglas vollständig mittelst der Spritzflasche ab.

Ist man genöthigt, die Auflösung mit concentrirten flüchtigen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser) zu bewerkstelligen, so nehme man die Auflösung immer in einem schief stehenden oder auch in einem aufrechtstehenden und dann mit einem Uhrglase zu bedeckenden Kolben und nicht in einer Schale vor und vermeide zu hohe Temperatur. Um die dabei entstehenden Säuredämpfe abzuleiten, muss man unter einem gut ziehenden Dunstabzug arbeiten. Auch folgende einfache Vorrichtung leistet mir in dieser Hinsicht treffliche Dienste. Ein ein für alle Mal auf zweckmässige Art angebrachtes Bleirohr führt vom Arbeitstisch weg durch die Wand oder den Fensterrahmen ins Freie. Sein Ende im Laboratorium verbindet man mit der einen Oeffnung einer zweihalsigen

Flasche, die etwas Wasser enthält. Die andere Oeffnung der zweihalsigen Flasche enthält ein mittelst eines durchbohrten Korkes fest eingesetztes rechtwinkelig gebogenes Glasrohr. Der in die Flasche reichende Theil darf nicht in das darin enthaltene Wasser tauchen. Verschliesst man nun den Auflösungskolben mit einem durchbohrten Kork oder einer Kautschukkappe und leitet die Dämpfe mittelst eines Glasrohres und Schlauches in das rechtwinkelig gebogene, im einen Halse der zweihalsigen Flasche befindliche Rohr, so bleibt man von den Dämpfen gänzlich unbelästigt und hat auch kein Zurücksteigen beim Erkalten zu befürchten. — Anstatt die Dämpfe durch ein ins Freie führendes Rohr abzuleiten, kann man auch auf die zweite Oeffnung der zweihalsigen Flasche ein mit Glasscherben gefülltes konisches Glasrohr aufsetzen und die Scherben mit Wasser oder kohlensaurer Natronlösung benetzen. Ich ziehe jedoch die andere Einrichtung vor. — Manchmal ist es auch zweckmässig, die aus dem Lösungskolben entweichenden Dämpfe geradezu in etwas Wasser zu leiten und dieses nach geschehener Auflösung durch Entfernung der Lampe zurücksteigen zu lassen, um damit zugleich die Lösung zu verdünnen; nur muss man sich dabei in Acht nehmen, dass nicht in Folge einer zufälligen Abkühlung des Lösungskolbens das Wasser zu früh zurücksteigt.

Häufig muss bei der Auflösung die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes vermieden werden. Man nimmt dieselbe alsdann in einem Kolben vor, durch den man einen langsamen Strom kohlensauren Gases leitet. Zuweilen genügt es auch, die anfangs im Kolben befindliche Luft dadurch zu verdrängen, dass man in den die zu lösende Substanz und überschüssige Säure enthaltenden Kolben anfangs ein wenig doppelt kohlensaures Natron bringt.

§. 39.

b. Auflösung, vermittelt durch Aufschliessung.

Diejenigen Substanzen, welche in Wasser, in Säuren oder in wässerigen Alkalien unlöslich sind, müssen zum Behufe der Analyse in der Regel aufgeschlossen werden. Körper dieser Art bietet uns namentlich das Mineralreich häufig; der grössere Theil der Silicate, die schwefelsauren alkalischen Erden, der Chromeisenstein etc. gehören z. B. hierher.

Der Begriff und die verschiedenen Arten des Aufschliessens im Allgemeinen sind schon aus der qualitativen Analyse bekannt, die specielle Ausführung dieser wichtigen Operation aber soll unten bei der Analyse der Silicate und an den übrigen betreffenden Stellen genau besprochen werden, indem dies nicht wohl geschehen kann, ohne schon auf die Verhältnisse des speciellen Falles näher einzugehen.

Häufig bedarf man beim Aufschliessen höherer Temperaturen, als sie die Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder die gewöhnliche Gaslampe zu geben vermag. Man bedient sich alsdann sehr zweckmässig der mit Gas gespeisten Glasbläserlampe*).

§. 40.

4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen.

Um einen Körper aus seiner Lösung in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form überzuführen, dienen zwei Operationen: das Abdampfen, oder die Fällung. Die erstere kann man nur dann anwenden, wenn der Körper, dessen Gewicht man bestimmen will, bereits in dem Zustande, in welchem er sich zur Gewichtsbestimmung eignet, in Lösung ist oder durch Abdampfen mit einem oder dem anderen Reagens in denselben versetzt werden kann. Als weitere Bedingung der Anwendbarkeit derselben ist zu bemerken, dass der Körper sich allein in Lösung befinden muss oder doch nur mit solchen Substanzen, welche beim Abdampfen oder Glühen entweichen. So würde schwefelsaures Natron in wässeriger Lösung durch ganz einfaches Abdampfen zu bestimmen sein, während man kohlensaures Kali besser durch Abdampfen mit Salmiaklösung in Chlorkalium verwandelte. — Der Fällung kann man sich immer bedienen, wenn sich ein Körper durch irgend ein Mittel aus seinem gelösten Zustande in einen im vorhandenen Lösungsmittel unlöslichen überführen lässt.

§. 41.

a. Abdampfen.

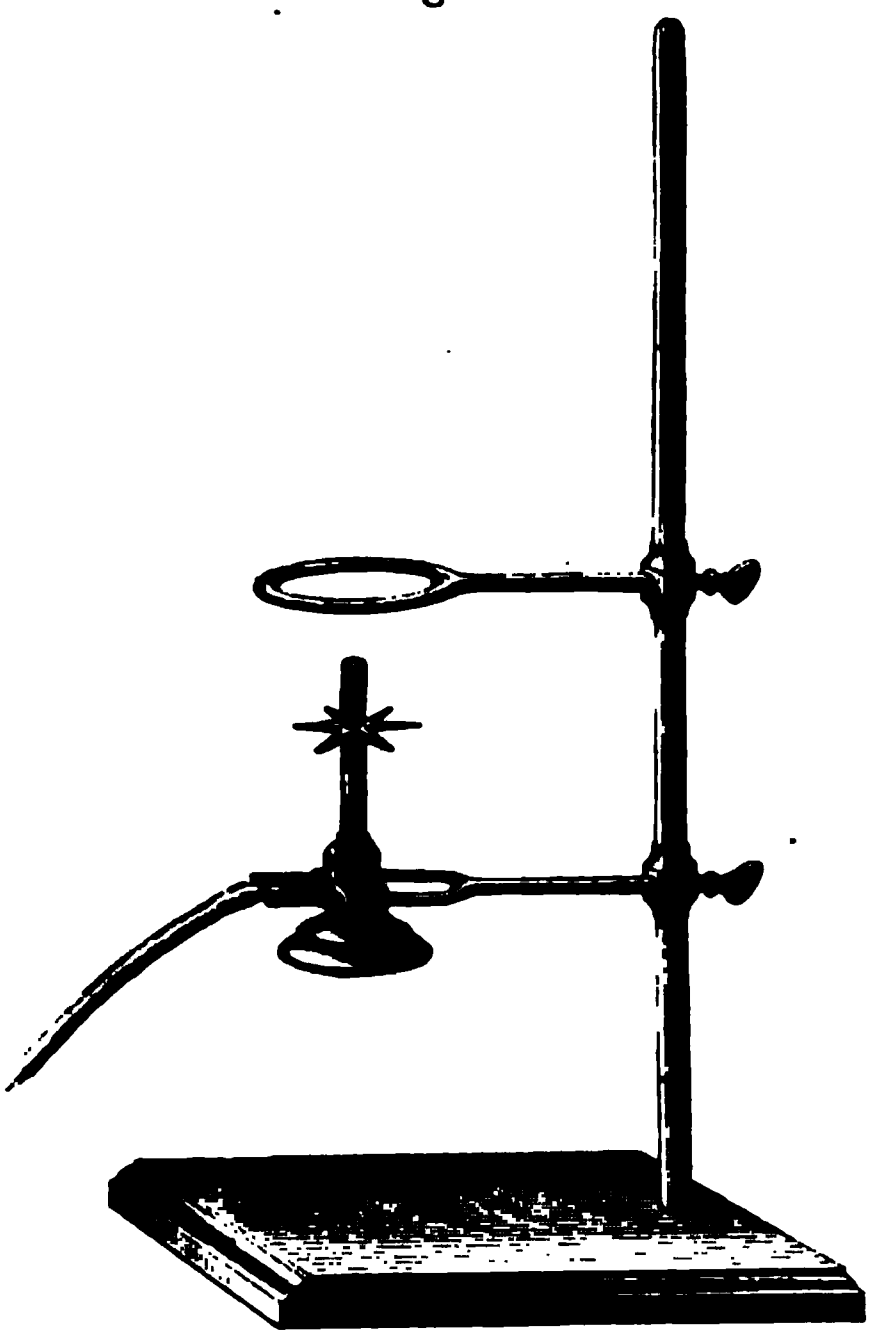
Beim Abdampfen als pharmaceutisch- oder technisch-chemische Operation kommt vor Allem Ersparniss an Zeit und Brennmaterial in Betracht; beim Abdampfen zum Behufe quantitativer Analysen sind diese Gesichtspunkte untergeordnet und dafür treten zwei andere hervor, nämlich Vermeidung allen Verlustes und Schützen gegen jede Verunreinigung.

Der einfachste Fall des Abdampfens ist der, wenn eine klare Flüssigkeit concentrirt, aber nicht zur Trockne gebracht werden soll. Man bringt alsdann die Flüssigkeit sehr zweckmässig in eine Schale, welche davon höchstens zu zwei Drittel angefüllt werden darf, und erhitzt dieselbe so, dass die Flüssigkeit nicht zum wallenden Kochen kommt, indem bei solchem fortwährend und unvermeidlich kleine Tröpfchen verloren gehen. Es geschieht dies entweder auf dem Wasserbade, auf dem Sandbade, auf einem Stubenofen oder auch direct über

*) Solche liefert in sehr guter Construction Mechanicus Desaga in Heidelberg.

einer Gas- oder Weingeistlampe. Die letztere Art des Erhitzens ist bei gehöriger Vorsicht eine fördernde, sehr reinliche und daher für viele Fälle sehr zu empfehlende. Bedient man sich beim Abdampfen der höchst empfehlenswerthen Bunsen'schen Gaslampe, welche ich schon in der Anleitung zur qualitativen Analyse beschrieben habe und die in Fig. 39 abgebildet ist, so stülpt man zweckmässig über die Röhre der Lampe ein kleines, aus einem Stückchen Drahtnetz gemachtes Häubchen. Mit Hülfe dieser einfachen Vorrichtung gelingt es leicht, selbst die kleinsten Flammen herzustellen, ohne ein Zurückschlagen derselben befürchten zu müssen.

Fig. 39.



Will man im Wasserbade abdampfen und ist man im Besitze eines Beindorff'schen oder eines ähnlich construirten Dampfapparates, so stellt man die Schale ohne Weiteres in einen ihrer Grösse entsprechenden Ausschnitt, im anderen Falle bedient man sich des in Fig. 40 abgebildeten Wasserbades.

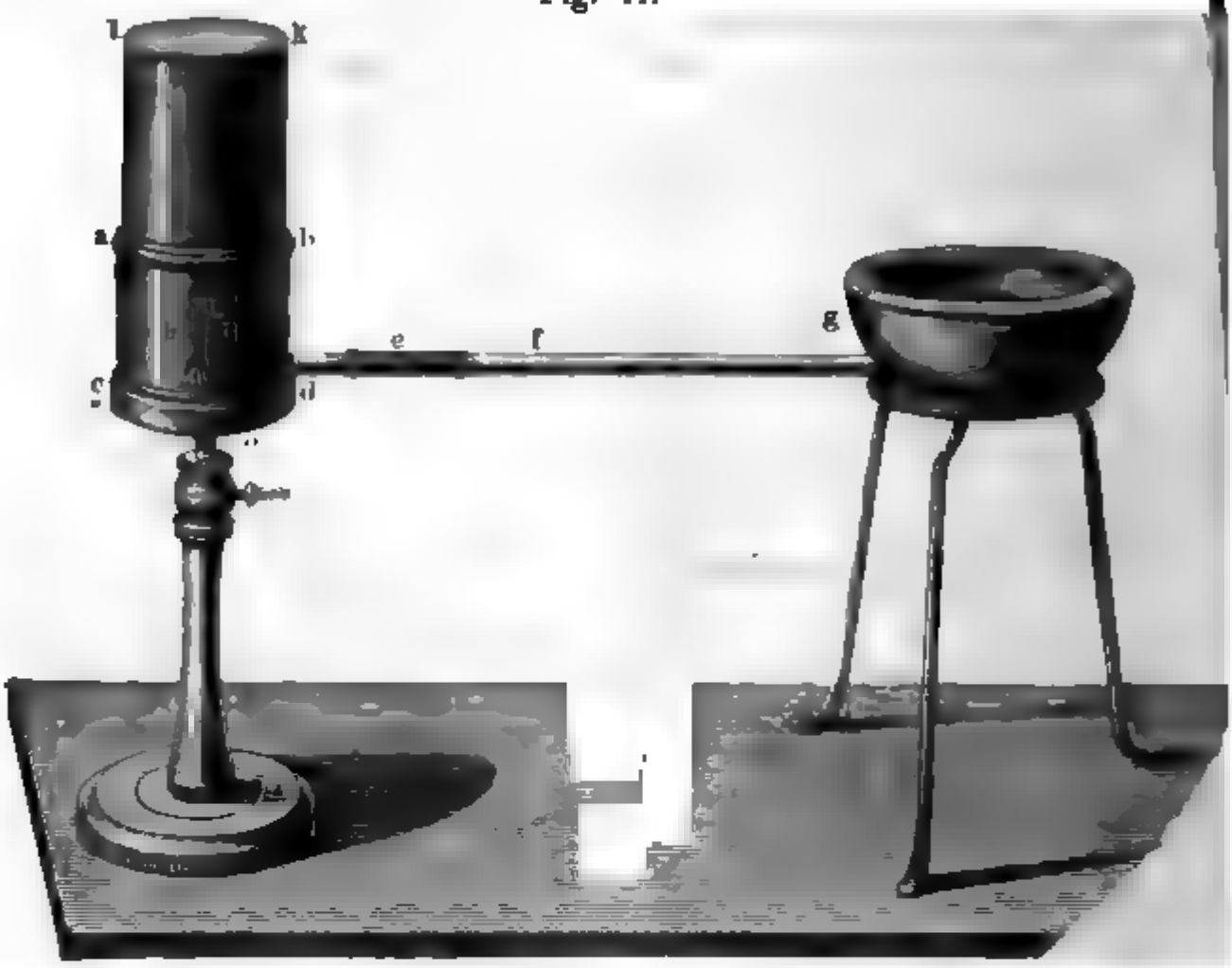
Es besteht aus starkem Kupferblech, wird beim Gebrauch zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dieses durch eine Gas-, Weingeist- oder Oel-Lampe im Kochen erhalten. Um auf demselben in Schalen und Tiegeln von verschiedener Grösse abdampfen zu können, dienen Ringe mit entsprechenden Ausschnitten, welche geradezu aufgelegt werden. Man giebt dem Gefäss von *a* nach *b* eine Ausdehnung von 12 bis 18 Cm.

Fig. 40.

Da es sehr unangenehm ist, wenn das Wasser im Wasserbade vollständig verdunstet, ohne dass man es bemerkt, indem dann öfters Rückstände heisser werden, als sie sollen, concentrirte Lösungen spritzen etc., so wende ich in neuerer Zeit mit recht gutem Erfolge ein Wasserbad mit constantem Niveau (Fig. 41 a. f. S.) an, welches dadurch hergestellt wird, dass man das Zinkgefäss (Durchmesser 12 Cm., Höhe 10 Cm.) *abcd* durch den kurzen Kautschukschlauch *e* und das kupferne Rohr *f* mit dem Wasserbade *g* in Verbindung setzt und in ersteres die von Zinkblech an-

gefertigte, mit Wasser gefüllte Flasche *hikl* (Höhe des cylindrischen Theiles 17 Cm., Durchmesser des Halses 3 Cm.) umstürzt, deren wahre,

Fig. 41.



am Grunde des Halses liegende, 15 Mm. weite Oeffnung bei umgekehrter Lage der Flasche durch das Ventil *m* verschlossen wird. Beim Umstürzen in *abcd* öffnet sich das Ventil, indem der Draht *n* unten anstösst. Durch Höher- oder Niedererstellen des Trägers *o* gelingt es leicht, ein beliebiges Niveau in *g* herzustellen, welches sich dann unverändert erhält, so lange in der Flasche noch Wasser ist. Das Rohr *f* führt man im Wasserbade abwärts bis fast auf den Boden.

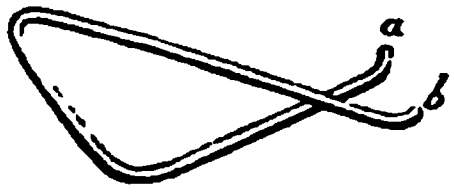
Hat man Gelegenheit in einem Raume abzudampfen, in den während des Abdampfens Niemand kommt, und in welchem auch keine andere Ursache vorhanden ist, wodurch Staub in der Luft suspendirt wird, so ist dies eine Annehmlichkeit von grossem Belang, denn in dem Falle ist es ein Leichtes, die Flüssigkeit rein zu erhalten; es ist alsdann am besten, die Schalen gar nicht zu bedecken *). Arbeitet man aber in einem La-

*) In meinem Laboratorium dienen zum Abdampfen bei quantitativen Analysen besondere abgeschlossene Arbeitsräume. Die besten sind die, deren Sohle und Decke aus grossen Sandsteinplatten bestehen, und deren Wände gemauert und mit Gypsspeiss glatt verputzt sind. Am obersten Theil der Hinterwand befindet sich ein wagerecht abgehender, nicht zu enger Abzugscanal, der bald in einen

boratorium mit Anderen zusammen, hat man mit Zugluft zu kämpfen, befinden sich Kohlenfeuer in dem Raume, so kann man nicht sorgfältig genug sein, um die abdampfenden Flüssigkeiten gegen Staub, Asche und Schmutz zu sichern.

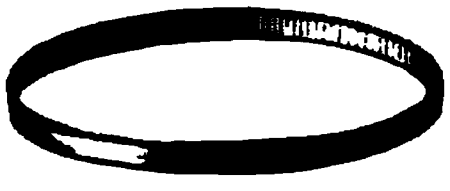
Zu dem Behufe deckt man entweder die Schale mit Fliesspapier zu, oder man legt ein aus einem Glasstabe gebogenes Dreieck auf dieselbe, breitet darüber ein Blatt Fliesspapier und beschwert dieses durch einen Glasstab, welcher quer darüber gelegt und durch die etwas aufgebogenen Enden des Dreiecks *a* und *b* am Herabfallen gehindert wird. — Als die zweckmässigste Methode jedoch hat sich folgende bewährt.

Fig. 42



Man lässt sich von einem Siebmacher zwei dünne Holzreifchen (Fig. 43) anfertigen, von denen das eine locker in das andere passt, legt über das kleinere ein Blatt Fliesspapier und schiebt das andere darüber. Man bekommt auf diese Art einen Deckel, der allen Anforderungen entspricht. Er schützt vollkommen gegen Staub, er lässt sich leicht abnehmen, das Papier kann nicht in die Flüssigkeit eintauchen, es hält lange, kann überaus leicht erneuert werden, und das Abdampfen geht ungehindert von Statten.

Fig. 43.



Trotzdem muss man auch bei dieser besten Art des Bedeckens sehr vorsichtig sein, dass nicht durch das Papier selbst die abdampfende Flüssigkeit verunreinigt werde. — Dampft man nämlich eine Flüssigkeit ab, welche saure Dämpfe entlässt, so lösen diese rasch die in dem gewöhnlichen Fliess- und Filtrirpapier nie fehlenden Mengen von Kalk, Eisenoxyd etc. auf, und da die so entstehende Lösung bald in die Abdampfschale heruntertropft, so ist die Ursache der Verunreinigung leicht ersichtlich. — Ist man daher durch die örtlichen Verhältnisse gezwungen, die Schale zu bedecken, so darf dies nur mit Papier geschehen, welches von den in Säuren löslichen Substanzen durch geeignetes Auswaschen befreit ist.

Statt in Porzellanschalen kann der vorliegende Zweck des Abdampfens auch in Glaskolben erreicht werden. Man füllt dieselben nur zur Hälfte an und stellt sie schief. Die Erhitzung kann im Sandbade, über einer Gas- oder Weingeistlampe oder auch recht gut über glühenden Kohlen ausgeführt werden. Bei den letzteren Erhitzungsarten stellt man die Kolben am sichersten auf ein Drahtnetz. — Die Flüssigkeit darf in

---

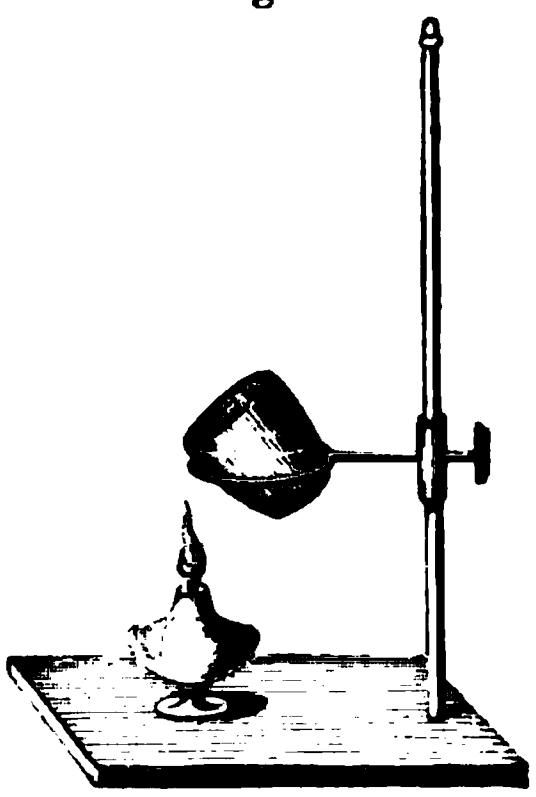
besonderen russischen Kamin mündet. In diesen darf keine Feuerung gehen; wohl aber ist es sehr zweckmässig, wenn derselbe unmittelbar neben einem anderen Kamine liegt, welcher durch eine Feuerung, etwa die des Dampfapparates, fortwährend warm bleibt und so den Dunstkamin mit erwärmt. Die Vorderwand des Abdampfraumes besteht aus 18 Decimeter hohen Sandsteinpfosten, in denen mit Holzrahmen versehene Schiebfenster laufen.

gelindes Kochen kommen, indem bei der schiefen Lage des Kolbens die Tröpfchen, welche beim Sieden aufspritzen, nicht verloren gehen.

Befindet sich in der abzudampfenden Flüssigkeit ein Niederschlag, so ist es stets am besten, das Abdampfen im Wasserbade vorzunehmen, indem beim Abdampfen über freier Lampe oder im Sandbade gar leicht durch Stossen Verlust entsteht. Das Stossen rührt von kleinen Dampfexplosionen her, welche dadurch entstehen, dass sich, gehemmt durch den Bodensatz, die Wärme nicht gleichförmig vertheilt.

Diesem Uebelstande beugt man mit ziemlichem Erfolge auch dadurch vor, dass man das Abdampfen in einem schief stehenden Tiegel vornimmt, wie Fig. 44 zeigt.

Fig. 44.



Man leitet dabei die Flamme immer so, dass sie den Tiegel über dem Niveau der Flüssigkeit trifft. Doch ist die Anwendung des Wasserbades jedenfalls sicherer.

Soll eine Flüssigkeit ganz zur Trockne gebracht werden, wie dies so oft geschehen muss, so beendigt man das Abdampfen stets im Wasserbade, wenn es irgend möglich ist. Kann dies jedoch wegen der Beschaffenheit der aufgelösten Substanz nicht geschehen, so erreicht man oft seinen Zweck am besten, wenn man den Inhalt der Schale von oben erhitzt, indem man dieselbe in einem Trockenschranke, dessen obere Platte durch eine darüber gehende Flamme (etwa die des Wasser- oder Sandbades) geheizt wird, auf geeignete Art aufstellt.

Soll die Schale von unten erhitzt werden, so muss man eine Methode wählen, bei der die Hitze gleichmässig wirkt und leicht gemässigt werden kann. Ganz gut eignet sich zu diesem Zwecke ein Luftbad, als welches der Fig. 40 abgebildete Apparat benutzt werden kann (wenngleich er dadurch mit der Zeit schadhaft wird). Will man über der freien Lampe erhitzen, so stelle man die Schale hoch über die Flamme und zwar am besten auf ein Drahtnetz, welches zur gleichmässigen Vertheilung der Hitze beiträgt. — Das Erhitzen im Sandbade ist weniger zu empfehlen, da sich bei einem solchen die Hitze nicht so rasch mässigen lässt.

Mag man nun eine oder die andere Methode wählen, so darf man, sobald der Rückstand anfängt sich zu verdicken, die Schale nicht mehr aus den Augen lassen, damit man dem dann drohenden Spritzen durch Mässigung der Hitze und durch Zertheilung der sich bildenden Krusten mittelst eines Glasstabes oder Platindrahtes gehörig entgegenwirken kann.

Hat eine Salzlösung die Eigenschaft, sich beim Abdampfen an den Wänden des Gefässes hinaufzuziehen und diese dann zu übersteigen, wodurch natürlich sehr leicht Verlust herbeigeführt wird, so

erhitzt man zweckmässig nach der zuvor besprochenen Weise von oben. Es werden alsdann die Gefässwände so heiss, dass die sich heraufziehende Flüssigkeit gleich verdampft, das aufgelöste Salz hinterlassend. — Beim Abdampfen auf gewöhnliche Art lässt sich dem Uebelstande in der Regel schon dadurch einigermaassen vorbeugen, dass man den Rand der Schale und den obersten Theil ihrer inneren Wandung mit einer überaus dünnen Talgschicht durch Bestreichen mit dem fettig gemachten Finger überzieht und so die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Gefäss verringert.

Entwickelt sich aus einer Flüssigkeit beim Abdampfen ein Gas in Blasen, so ist besondere Vorsicht nöthig, dass nicht durch Spritzen Verlust entstehe. Am sichersten erhitzt man eine solche in einem schief stehenden Kolben, oder auch in einem Becherglase, welches man, so lange noch Gas entweicht, mit einem grossen Uhrglase bedeckt, das zuletzt gut abgespritzt wird. — Muss das Abdampfen in einer Schale geschehen, so wähle man eine ziemlich geräumige und erhitze am Anfang und bis das Gas grösstentheils entwichen, sehr gelinde.

Soll eine Flüssigkeit bei Abschluss der Luft abgedampft werden, so bringt man sie unter die Glocke der Luftpumpe über ein Gefäss mit Schwefelsäure und evacuirt; oder man bringt sie in eine tubulirte Retorte, durch deren Tubulus Wasserstoffgas oder Kohlensäure mittelst einer Röhre eingeleitet wird, die nicht ganz bis zum Spiegel der Flüssigkeit reicht.

Von viel grösserem Einflusse, als man gewöhnlich glaubt, ist das Material der Abdampfgefässe. Sehr viele Erscheinungen, die bei der Analyse befremdend entgegentreten, können Folge einer Verunreinigung der abgedampften Flüssigkeit durch den Stoff des Gefässes sein, wie denn auch ganz grobe Irrthümer dieser Quelle entstammen können.

Ich habe diesen Gegenstand seiner Wichtigkeit halber einer neuen und sorgfältigen Prüfung unterworfen (vergl. Belege 1 bis 4).

Es ergiebt sich daraus, dass schon destillirtes Wasser, andauernd in Glas (Kolben von böhmischem Glas) gekocht, sehr wägbare Spuren daraus aufnimmt. Die Wirkung ist dadurch bedingt, dass lösliche kieselsaure Salze entstehen. Es ist vorzugsweise Kali oder Natron und Kalk nebst dazu gehörender Kieselsäure, was in Lösung übergeht. In viel höherem Grade wird das Glas gelöst, wenn das Wasser etwas kaustisches oder kohlensaures Alkali enthält; auch kochende Salmiaklösung greift das Glas stark an; kochende verdünnte Säuren, natürlich mit Ausnahme der Fluor- und Kieselfluorwasserstoffsäure, lösen weniger als reines Wasser. — Porzellan (Berliner Schalen) wird von Wasser weit weniger angegriffen als Glas. Auch alkalische Flüssigkeiten lösen Porzellan weit weniger als Glas, immer aber ist die aufgelöste Menge noch merklich genug. Salmiaklösung greift Porzellan in gleichem Grade wie Glas stark an, verdünnte Säuren wirken auf Porzellan nur wenig lösend, doch aber mehr als auf Glas. — Man ersieht daraus, dass man sich bei sehr genauen Analysen zum Abdampfen haupt-

sächlich der Platin- und Silberschalen bedienen muss. Erstere sind in allen Fällen anwendbar, wenn sich nicht Chlor, Brom oder Jod in freiem Zustande in der Flüssigkeit befindet oder während des Abdampfens bilden kann. Kaustische Alkalien enthaltende Flüssigkeiten können in Platin sehr gut abgedampft werden, aber nicht bis zum Schmelzen des Rückstandes. Silberschalen sind bei sauren Flüssigkeiten stets zu vermeiden, ebenso bei solchen, welche alkalische Schwefelmetalle enthalten, für Lösungen kohlensaurer und ätzender Alkalien aber eignen sie sich trefflich, ebenso für die der meisten neutralen Salze.

§. 42.

Es bleibt jetzt noch übrig, vom Wägen der durch Abdampfen erhaltenen Rückstände zu sprechen. Wir meinen darunter nur die in Wasser löslichen, denn von den anderen, welche durch Filtration getrennt werden, wird bei der Fällung die Rede sein. — Das Wägen geschieht in der Regel in dem Gefässe, in welchem das Abdampfen zu Ende geführt wurde, am besten in einer mit einem leichten Deckel versehenen Platinschale von 4 bis 8 Centimeter Durchmesser, oder in einem grossen Platintiegel, weil diese bei gleichem Inhalte leichter sind als Porzellangefässe.

Meistens beträgt die Menge der Flüssigkeit so viel, dass es allzu lange aufhalten würde, dieselbe nach und nach in einer so kleinen Schale abzudampfen. Man concentrirt sie in dem Falle in einer grösseren und beendet das Abdampfen in der zum Wägen bestimmten kleineren. Beim Ueberfüllen bestreicht man den Ausguss der Schale mittelst des Fingers sehr dünn mit Talg und lässt die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen (Fig. 45).

Zuletzt spült man die Schale vorsichtig mit Hülfe einer Spritzflasche aus, bis eine Probe des letzten Waschwassers auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Fig. 45.

Hat man das Salz nunmehr in der Schale, in welcher es gewogen werden soll, und ist es soweit abgedampft, als dies im Wasserbade zu erreichen ist, so hat man zu unterscheiden, ob das Salz geglüht werden kann oder nicht. Ist das Erstere der Fall, so bedeckt man die Schale am besten mit ihrem Deckel von dünnem Platinblech, in Ermangelung eines solchen wohl auch mit einer dünnen Glasplatte, und erhitzt hoch über der Lampe so lange ganz gelinde, bis alles in der Substanz etwa noch enthaltene Wasser ausgetrieben ist, alsdann stärker bis zum Glühen der Schale. (Eine Glasplatte muss dabei natürlich entfernt werden.) Nach dem Erkalten (was man bei Wasser anziehenden Substanzen unter einer Glocke neben Schwefelsäure, Fig. 22, geschehen lässt) wird sie nebst ihrem Inhalte bedeckt gewogen. Bei Substanzen, welche,

wie z. B. Kochsalz, Decrepitationswasser enthalten, ist es sehr zweckmässig, dieselben nach dem Wegnehmen vom Wasserbade und vor dem Erhitzen auf der Lampe der etwas über 100° zu erhaltenden Hitze eines Luft- oder Sandbades oder eines Stubenofens auszusetzen. —

Kann der Rückstand nicht geglüht werden, wie z. B. eine organische Substanz, ein Ammonsalz etc., so wird er in dem Schälchen bei einer seiner Natur entsprechenden Hitze getrocknet. In manchem Falle reicht demnach schon die des Wasserbades hin, z. B. bei Salmiak, in anderen muss man ein Oel- oder Luftbad anwenden (s. oben §. 29 u. 30). Unter allen Umständen muss das Trocknen so lange fortgesetzt werden, bis die zwei letzten Wägungen der Substanz, zwischen welchen dieselbe eine viertel bis halbe Stunde der Trockenhitze ausgesetzt war, völlig übereinstimmen. Das Schälchen beim Wägen zu bedecken, ist dringend anzurathen.

Hat man, wie dies bei Analysen so häufig vorkommt, eine Flüssigkeit, welche eine kleine Menge eines zu wägenden Kali- oder Natronsalzes enthält, neben einer verhältnissmässig grossen eines Ammonsalzes, welches bei der Analyse hinzugekommen ist, so ziehe ich dem oben angegebenen Verfahren das nachstehende vor. Man verdampft die Salzmasse in einer grösseren Schale im Wasserbade, zuletzt auch wohl bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur völlig zur Trockne und bringt dieselbe mit Hülfe eines Platinspatels in eine kleine Glasschale, welche man dann einstweilen unter die Glocke des Exsiccators stellt. Man spült nun die letzten Reste des Salzes mit etwas Wasser aus der grossen in die zum Wägen bestimmte kleine Schale oder den grossen Tiegel, und verdampft zur Trockne. Jetzt bringt man die in der Glasschale befindliche Masse portionenweise oder auf einmal hinzu, verjagt die Ammonsalze durch Glühen und wägt die zurückbleibenden fixen Salze. Sollten in der Glasschale kleine Reste der Masse hängen bleiben, so nimmt man diese am besten mit einer geringen Menge gepulverten Salmiaks oder eines anderen Ammonsalzes auf und bringt sie so ebenfalls in das zum Wägen bestimmte Gefäss; denn würde man die Salzmasse wieder mit Wasser benetzen, so wäre Verlust nur schwer zu vermeiden.

§. 43.

b. Fällung.

Noch häufiger als das Abdampfen kommt bei quantitativen Analysen die Fällung vor, indem sie nicht nur dazu dient, Substanzen in wägbare Formen zu bringen, sondern namentlich auch dazu, sie von einander zu scheiden. — Bei allen durch Fällung vermittelten quantitativen Bestimmungen ist die leitende Idee die, einen unlöslichen Niederschlag von einer Flüssigkeit zu trennen. Bei im Uebrigen gleich bleibenden Umständen müssen demnach die Resultate um so genauer ausfallen, je mehr die gefällte Substanz den Namen unlöslich verdient, und bei glei-

chem Grade der Löslichkeit wird bei dem Niederschlage der kleinste Verlust stattfinden, welcher mit der geringsten Menge Lösungsmittel zusammenkommt.

Hieraus ergiebt sich erstens, dass man bei durch sonstige Umstände nicht gehinderter Wahl einen Körper am besten in seiner unlöslichsten Verbindung fällt, — so schlägt man Baryt besser als schwefelsaures denn als kohlensaures Salz nieder; — zweitens, dass, wenn man mit Niederschlägen zu thun hat, die in der vorhandenen Flüssigkeit nicht unlöslich sind, man darnach trachten muss, diese durch Abdampfen erst so viel als thunlich zu entfernen, — so engt man eine verdünnte Strontianlösung erst ein, ehe man den Strontian durch Schwefelsäure fällt; — drittens, dass, wenn es sich um Niederschläge handelt, die zwar in der vorhandenen Flüssigkeit etwas auflöslich, in einer anderen aber, in welche sich die vorhandene durch irgend einen Zusatz verwandeln lässt, unlöslich sind, man darnach strebe, diese Veränderung herbeizuführen, — so verwandelt man Wasser durch Zusatz von Alkohol in Weingeist, wenn man Platinsalmiak, Chlorblei, schwefelsauren Kalk etc. vollständig fällen will, so setzt man dem Wasser Ammon zu, um basisch phosphorsaures Bittererdeammon darin unlöslich zu machen etc. —

Zum Fällen bedient man sich meistens der Bechergläser. Muss jedoch kochend gefällt oder der Niederschlag mit der Flüssigkeit eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, so wendet man Kolben oder Schalen an, wobei das Material derselben, ebenso wie bei dem Abdampfen, wohl zu berücksichtigen ist.

Je nach der Beschaffenheit der entstandenen Niederschläge werden dieselben von der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, entweder durch Decantation, durch Filtration, oder aber durch mit Decantation verbundene Filtration geschieden.

Ehe man jedoch zu einer solchen Abscheidung schreitet, ist vor Allem ins Auge zu fassen, ob sich der Niederschlag auch schon vollständig gebildet hat. — Zur Entscheidung dieser Frage befähigt nur eine genaue Kenntniss der Eigenschaften der Niederschläge, zu deren Erwerbung im dritten Abschnitte die Mittel geboten werden sollen.

In der Regel trennt man die Niederschläge von der Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen; namentlich ist dies bei krystallinischen, pulverigen und gelatinösen Niederschlägen der Fall, während käsige und flockige Niederschläge, zumal wenn die Fällung kochend geschah, oft sogleich abfiltrirt werden können. Doch haben in dieser Beziehung alle allgemeinen Regeln nur eine sehr bedingte Geltung.

§. 44.

α. Fällung mit darauf folgender Decantation.

Setzt sich ein Niederschlag in einer Flüssigkeit so gut ab, dass dieselbe völlig klar abgegossen, mit einem Heber abgezogen, oder mit einer

Pipette aufgesaugt werden kann, und geschieht dieses so schnell, dass zu dem Auswaschen nicht allzu lange Zeit erfordert wird, so wählt man, wie z. B. bei Chlorsilber, metallischem Quecksilber etc., zur Abscheidung und Aussüssung derselben die Decantation.

Will man diese, bei gehöriger Vorsicht ebenso fördernde als genaue, Abscheidungsmethode mit Erfolg ausführen, so ist es in den meisten Fällen nothwendig, gewisse Regeln zu beobachten, um zu bewirken, dass sich die Niederschläge vollständig und schnell absetzen. Als allgemeinen Satz kann man aufstellen, dass Erhitzen des Niederschlages mit der Flüssigkeit ersterem die gewünschten Eigenschaften verleihe; in mehreren Fällen genügt aber zu diesem Behufe Erhitzen allein nicht, in manchen muss geschüttelt werden, wie bei Chlorsilber, in anderen ist Zusatz irgend eines Reagens nothwendig, so der Salzsäure bei Quecksilberfällungen etc. Von diesen Regeln wird unten in dem vierten Abschnitte ausführlich die Rede sein, ebenso von den Gefässen, welche sich zu dieser Art der Fällung bei den verschiedenen Substanzen am besten eignen.

Ist der Niederschlag so oft mit erneuerten Mengen der geeigneten Flüssigkeit ausgewaschen, dass in den letzt abfliessenden Portionen keine Spur einer aufgelösten Substanz mehr zu entdecken ist, so bringt man ihn, wenn er sich noch nicht darin befindet, in einen geeigneten Tiegel oder ein Schälchen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich ab und trocknet oder glüht alsdann den Inhalt, je nachdem es seine Natur verlangt. — Da man bei der angeführten Art des Auswaschens eine viel grössere Menge Wasser braucht, als beim Aussüssen auf Filtern, so kann man mittelst Decantation nur dann genaue Resultate erhalten, wenn die Niederschläge ganz unlöslich sind. Aus demselben Grunde wendet man diese Operation nicht gern an, wenn in den abgegossenen Flüssigkeiten noch sonstige Bestandtheile bestimmt werden sollen.

Um sicher zu sein, dass in den Waschwassern keine Theilchen des Niederschlages mehr enthalten sind, ist es zweckmässig, diese 12 bis 24 Stunden ruhig stehen zu lassen und erst dann wegzugiessen, wenn sich nach dieser Zeit auf dem Boden kein Niederschlag zeigt. Sollte dies der Fall sein, so ist es in der Regel am besten, dessen geringe Menge für sich zu bestimmen, sei es nun, dass man ihn von der anwesenden Flüssigkeit durch Abgiessen oder Filtriren trennt.

§. 45.

β. Fällung mit darauf folgender Filtration.

In den Fällen, in welchen die Decantation nicht anwendbar ist, also bei Weitem in den meisten, wendet man zur Trennung der Niederschläge von Flüssigkeiten die Filtration an, sofern man hoffen kann, durch blosses Auswaschen auf dem Filter den Niederschlag von anhängenden Substanzen vollkommen reinigen zu können. — Ist dies nicht der Fall, also

und mittelst der Schraube ganz feststellen lassen. Die Ausschnitte für die Trichter müssen, damit diese festsitzen, nach unten konisch verlaufen. Als eine grosse Bequemlichkeit dieser Gestelle ist zu rühmen, dass man die ganze Einrichtung mit grösster Leichtigkeit und ohne irgend etwas zu verändern, hin- und hertragen kann. Der Arm *b*, welcher für gewöhnlich weggenommen wird, dient zum Befestigen einer Auswaschflasche.

§. 46.

bb. Regeln beim Filtriren.

In Bezug auf die abzufiltrirenden Niederschläge ist ebenfalls Mancherlei zu beobachten. — Sind dieselben käsig, flockig, gelatinös oder krystallinisch, so hat man nicht zu fürchten, dass die Flüssigkeit trüb durchs Filter gehe. — Bei feinpulverigen Niederschlägen hingegen ist es in der Regel nothwendig, immer aber rathsam, den Niederschlag sich setzen zu lassen, alsdann zuerst die überstehende Flüssigkeit durchzufiltriren und zuletzt den Niederschlag aufs Filter zu bringen. Wenn Nichts entgegensteht, ist es zweckmässig, heiss gefällte Niederschläge vor dem Erkalten abzufiltriren; denn heisse Flüssigkeiten filtriren schneller als kalte. — Dem sehr unangenehmen Umstande, dass Niederschläge mit durch die Filter gehen, beugt man öfters mit Erfolg durch Abänderung der Flüssigkeit vor; so geht schwefelsaurer Baryt mit Wasser leicht durchs Filter, weit weniger leicht aber nach Zusatz von Salzsäure oder Salmiak. Findet man beim Filtriren, dass das Filter von dem Niederschlage viel mehr als halb voll werden würde, so nimmt man noch ein zweites; denn würde man das erste zu sehr anfüllen, so liesse sich der Niederschlag nicht gehörig auswaschen.

Beim Filtriren giesst man niemals eine Flüssigkeit direct, sondern immer mit Hülfe eines Glasstabes (siehe Fig. 45) aus und versäumt nie, den Rand des Gefässes, aus dem man ausgiesst, mit einer ganz dünnen Talgschicht zu überziehen. Den erforderlichen Talg giesst man am besten in eine kleine auf einer Seite verkorkte Glasröhre. In dem Maasse, als er verbraucht wird, drückt man ihn mittelst eines kleinen Stempels nach. Das Anfetten selbst geschieht am einfachsten mit dem ein wenig am Talg geriebenen Finger. — Soll die Flüssigkeit abfiltrirt werden, ohne den Niederschlag aufzurühren, so darf man den Glasstab nicht in das Gefäss stellen, in welchem sich die abzufiltrirende Flüssigkeit befindet. Man stellt ihn daher zwischen dem Aufgiessen zweckmässig in einen feststehenden Reagirkelch und spült diesen zuletzt mit dem Waschwasser aus.

Den Strahl der aufzugiessenden Flüssigkeit richtet man immer an die Seite und nie in die Mitte des Filters, widrigenfalls durch Herausspritzen leicht Verlust entsteht. — Die durchlaufende Flüssigkeit wird, je nach dem Zwecke, zu dem sie bestimmt ist, in Kolben, Bechergläsern

oder Schalen aufgefangen. Man hat streng darauf zu achten, dass die Tropfen am Rande heruntergleiten und nicht mitten in die Flüssigkeit fallen, wodurch leicht etwas herausgespritzt würde. Am besten legt man die Röhre des Trichters an den oberen Theil der inneren Wandung des Gefässes, wie es die Fig. 47 zeigt, an.

Filtrirt man an völlig staubfreien Orten, so ist es nicht nothwendig, den Trichter und das zur Aufnahme des Filtrats dienende Gefäss zu bedecken; in der Regel aber ist dies unerlässlich. Man bedient sich dazu runder Scheiben von Fensterglas. An denen, die das eben genannte Gefäss bedecken sollen, bringt man mit Hülfe eines Schlüssels, dessen Bart einen zum Herausbrechen geeigneten Einschnitt hat, an der Seite einen Ausschnitt an von der Weite der Trichterröhre. In der Mitte durchlöcherte Scheiben taugen zu diesem Behufe nichts.

Hat man Flüssigkeit und Niederschlag auf das Filter gebracht und das Gefäss, in dem sie enthalten waren, wiederholt mit Wasser ausgespült, so ist es doch häufig der Fall, dass noch kleine, mit dem Glasstabe nicht herauszubringende Antheile des Niederschlages an den Wänden haften. Dieselben bringt man, sofern sie sich in einem Becherglase oder einer Schale befinden, vermittelst einer Feder, welcher man nur einen kleinen Rest ihrer Fahne gelassen und diesen gerade abgeschnitten hat, in der Regel leicht heraus. Aus Kolben entfernt man kleine Reste schwerer Niederschläge, sofern solche nicht anhaften, leicht dadurch, dass man den Kolben verkehrt über den Trichter hält und einen Wasserstrahl in ersteren einbläst. Es geschieht mittelst der in Fig. 50 abgebildeten Spritzflasche, wenn man den äusseren Theil der ins Wasser tauchenden Röhre, statt abwärts, wie es die Figur zeigt, aufwärts richtet. — Lässt sich ein Niederschlag auf mechanische Weise nicht herausbringen, so löst man ihn in einer geeigneten Flüssigkeit und fällt die Lösung neuerdings. Man kann daraus entnehmen, dass man bei Körpern, für welche man keine Lösungsmittel hat, z. B. bei schwefelsaurem Baryt, diesen Umstand vermeiden muss.

§. 47.

cc. Auswaschen. Nachdem der Niederschlag nunmehr vollständig auf dem Filter ist, hat man sein Augenmerk darauf zu richten, dass er gehörig ausgewaschen werde.

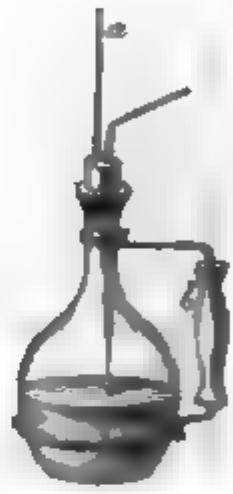
Das Auswaschen geschieht mittelst einer der bekannten Spritzflaschen, von welchen ich die in Fig. 50 dargestellte in jeder Hinsicht vorziehe. — Man sehe darauf, dass man nicht durch einen zu heftigen Wasserstrahl Verlust veranlasse. — Zu recht vorsichtigem Auswaschen kann auch der in Fig. 51 abgebildete Apparat mit gutem Erfolge benutzt werden, dessen Construction keiner weiteren Erläuterung bedarf. Die Spitze *a* ist an ihrem Ende ausgezogen und abgekneipt. Dreht man den Kolben um, so läuft aus derselben von selbst ein continuirlicher feiner Strahl aus.

Werden Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so bedient man sich, wenn sonst Nichts im Wege steht, am besten des heissen. Die Ar-

Fig. 49.

Fig. 50.

Fig. 51.



beit wird dadurch wesentlich gefördert. — Zum Auswaschen mit siedendem Wasser eignet sich besonders die Spritzflasche Fig. 50. Um das Anfassen zu erleichtern, dient die mit Draht an die Flasche befestigte hölzerne Handhabe. Will man eine solche nicht anbringen, so umwickelt man den Hals des Kolbens hinlänglich dick mit Bindfaden.

Muss das Auswaschen von Niederschlägen sehr lange fortgesetzt werden, so wendet man zuweilen Waschflaschen an, welche die Mühe des wiederholten Aufgiessens ersparen. Fig. 52 und Fig. 53 zeigen solche.

Das Princip beider ist, wie leicht zu ersehen, dasselbe. In Fig. 52 ist nur die Ausflussröhre nebst der, durch welche die den Raum des ausfliessenden Wassers ersetzende Luft eindringt, in einem Stücke, in Fig. 53,

Fig. 52.

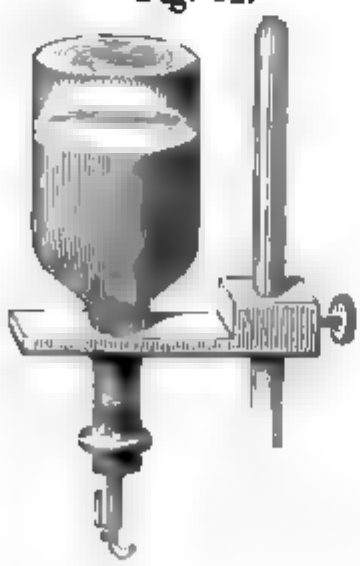
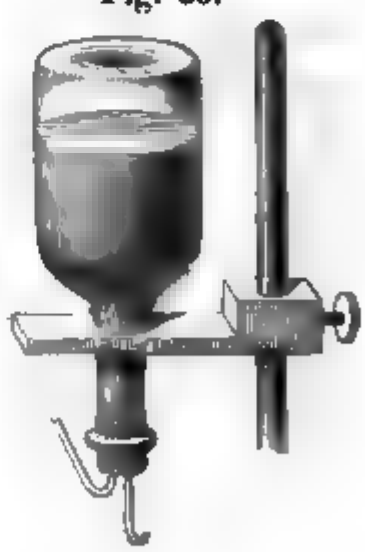


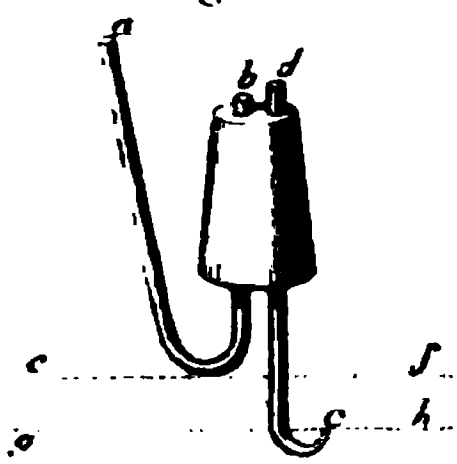
Fig. 53.



sind es getrennte Röhren. Die Einrichtung der Fig. 52 ist etwas schwieriger darzustellen, als die der Fig. 53. Es kommt nämlich bei diesen Vorrichtungen darauf an, dass aus den gefüllten und mit den die Röhren enthaltenden Stopfen verschlossenen Flaschen beim Umdrehen kein Was-

ser anslaufe, während dies sogleich vor sich gehen muss. wenn man den Finger oder ein Stückchen Papier etc. mit dem in der Spitze *c* (Fig. 54) stehenden Wasser in Berührung bringt. Alsdann fliesst dasselbe unausgesetzt aus, während durch *a b* Luft in die Flasche dringt; wird der Finger oder das Papier wieder weggenommen, so hört das Aus fliessen wieder auf. —

Fig. 54.



Es ist sowohl zur Anfertigung wie zum Gebrauche dieser Vorrichtungen wichtig, von der Ursache der angeführten Erscheinungen eine völlig klare Vorstellung zu haben. Zu dem Behufe ist erstens ins Auge zu fassen, dass das Nichtausfliessen aus *c* dadurch bedingt wird, dass der Druck der Wassersäule, welche zwischen den Linien *e f* und *g h* liegt, nicht, aber beinahe, hinreichend ist, die Capillaranziehung zu überwinden, welche die Röhre *a b* auf die Flüssigkeit ausübt; und zweitens, dass das Ausfliessen bei Berührung des in *c* enthaltenen Wassers mit einer Substanz, welche davon benetzt wird, daher rührt, dass nunmehr die Zugkraft der Wassersäule *f h plus* der Adhäsionskraft des benetzt werdenden Körpers die Capillaranziehung in *a b* überwindet. Wird die Spitze *c* unter Wasser getaucht, so hört das Ausfliessen auf, weil hierdurch die wirkende Wassersäule verkürzt wird. Rückt man die Röhre *d c* herunter, so dass *c* unter *g h* zu liegen kommt, so fliesst das Wasser ohne Aufhören aus, weil die Zugkraft der dadurch vergrösserten Wassersäule die Capillarattraction in *a b* übersteigt; rückt man hingegen *c d* hinauf, so genügt die hinzukommende Adhäsionskraft nicht zur Herstellung eines Uebergewichtes, und es fliesst gar kein Wasser aus. — Bei Darstellung eines Auswaschröhrchens zu Fig. 52 ist es also, wie ohne Mühe einzusehen, nicht ganz leicht, die Ausflussstelle gerade in der entsprechenden Entfernung unter der Anlöthungsstelle der Röhre *a* anzubringen, während man bei der anderen Vorrichtung die Röhre *d c* so lange hinein- oder herausdreht, bis der geeignete Punkt erreicht ist. Bei der Anfertigung der letzteren hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Oeffnung *a* der Röhre *a b* etwas höher liegen muss als *b*, im anderen Falle wird bei jedem Glucken Wasser herausgeworfen; ferner, dass *d* etwas höher liegen muss als *b*, sonst läuft zuletzt, sobald die Oberfläche des Wassers *b* nicht mehr schliesst, der Rest des Wassers ohne Aufhören aus.

Beim Gebrauche werden die Auswaschflaschen in den neben offenen Ausschnitt des an dem Filtrirgestelle befindlichen oberen Armes so über den Trichter gehängt, dass *c* eben unter den Wasserspiegel kommt. Bei gehöriger Einrichtung fliesst alsdann das Wasser aus der Waschflasche in demselben Maasse nach, als es aus dem Trichter abläuft. — Einen enghalsigen Kolben geradezu in den Trichter umzustürzen, ist beim Auswaschen zu wägender Niederschläge unzulässig, weil bei dieser Einrich-

tung immer Antheile des Niederschlages durch die Luftblasen mit in den Kolben hinaufgerissen werden. —

Bei dem Auswaschen hat man, gleichgültig ob es ohne oder mit einem Waschapparate geschieht, darauf zu sehen, dass sich in dem Niederschlage keine Canäle bilden, durch die die aufgegossene Flüssigkeit abläuft, ohne den ganzen Niederschlag zu durchsickern. Sollten solche entstanden sein, so rührt man den Niederschlag vorsichtig mit einem kleinen Glas- oder Platinspatel um. Da sich bei Anwendung der Waschflaschen solche Canäle leicht bilden, so ist das Auswaschen mit denselben in neuerer Zeit weniger in Gebrauch, indem man bei den Niederschlägen, die sich schwer auswaschen lassen, lieber das in §. 48 angeführte Verfahren anwendet.

Das Auswaschen ist beendigt, wenn alle zu entfernenden löslichen Stoffe weggewaschen sind. Wer der Beendigung des Auswaschens die gehörige Aufmerksamkeit zuwendet, vermeidet eine der Klippen, an welchen Anfänger, zum Nachtheil der Genauigkeit zu erhaltender Resultate, am häufigsten anstossen. — In der Regel genügt es, einen Tropfen des letztablaufenden Waschwassers auf einem reinen Platinbleche langsam verdampfen zu lassen und sich hierdurch zu überzeugen, ob noch ein Rückstand bleibt oder nicht. Sind jedoch die auszuwaschenden Niederschläge im Waschwasser nicht ganz unlöslich, wie z. B. schwefelsaurer Strontian, so muss man zu specielleren Erkennungsmitteln, die unten angegeben werden sollen, seine Zuflucht nehmen. Niemals sollte man das Auswaschen nach blossem Dafürhalten und Meinen einstellen, — Gewissheit giebt nur die Prüfung.

§. 48.

γ. Fällung mit darauffolgender Decantation und Filtration.

Hat man mit Niederschlägen zu thun, welche sich vermöge ihrer gelatinösen Beschaffenheit oder weil ihnen mitgerissene Salze fest anhaften, auf dem Filter nicht vollständig oder nur mit Mühe würden auswaschen lassen, so lässt man den Niederschlag sich so gut als möglich absetzen, giesst die fast klare Flüssigkeit durch das Filter, rührt den Niederschlag mit der zum Auswaschen bestimmten Flüssigkeit auf, erhitzt damit wohl auch in geeigneten Fällen zum Sieden, lässt wieder absetzen und wiederholt dies, bis der Niederschlag fast ganz ausgewaschen ist. Man bringt ihn jetzt erst aufs Filter und vollendet das Auswaschen mit der Spritzflasche (vergl. §. 47). Diese Methode verdient häufiger angewendet zu werden, als es gewöhnlich geschieht; nur mit ihrer Hülfe lassen sich viele Niederschläge völlig auswaschen.

Will man einen durch Decantation ausgewaschenen Niederschlag nicht wägen, sondern denselben wieder lösen, so beendigt man das Auswaschen gänzlich durch Decantiren und bringt den Niederschlag gar nicht aufs Filter. Beim Lösen des Niederschlages tröpfelt man alsdann

das Lösungsmittel auf das Filter und lässt es durch dieses hindurch in das den Hauptniederschlag enthaltende Gefäss fliessen.

Kann man nun auch das Ende des Auswaschens dadurch in der Regel leicht erkennen, dass man eine Probe des Waschwassers auf eine der Substanzen prüft, welche in der auszuwaschenden Lösung anfangs enthalten war (z. B. auf Salzsäure mit Silberlösung), so ist doch dies Verfahren nicht immer anwendbar. Man befolgt in solchen Fällen oder auch überhaupt beim Decantiren zweckmässig das von Bunsen angewandte Verfahren, welches darin besteht, dass man das Auswaschen bis zur 10000-fachen Verdünnung der nach dem ersten Abgiessen in dem Becherglase zurückgebliebenen Flüssigkeit fortsetzt. Die 10000fache Verdünnung aber erreicht man in der Weise, dass man auf einem Papierstreifen die Höhe vom Boden des Glases bis zum Niveau der Flüssigkeit misst, welche nach dem ersten Abgiessen mit dem Niederschlage zurückgeblieben ist. Alsdann giesst man das cylindrische Becherglas mit Wasser (wo es angeht, siedend heissem) voll, misst die ganze Höhe der Flüssigkeit und theilt diese Länge durch die zuerst gefundene. So oftmal man aufgiesst, so oft nimmt man die gleiche Procedur vor und multiplicirt jedesmal den Quotienten mit der zuvor erhaltenen Zahl, bis die 10000 erreicht sind.

§. 49.

Weitere Behandlung der Niederschläge.

Ehe man nun zum Wägen der Niederschläge übergehen kann, hat man als letzte Bedingung noch die zu erfüllen, sie in eine ihrer Zusammensetzung nach völlig bekannte Form überzuführen. Es geschieht dies entweder durch Glühen oder durch Trocknen. Das letztere ist umständlicher und giebt leicht weniger genaue Resultate, als das erstere; daher man es in der Regel nur bei Niederschlägen anwendet, die ohne vollständige oder theilweise Verflüchtigung nicht geglüht werden können, oder deren Glührückstände keine stets gleiche Zusammensetzung haben — so bestimmt man z. B. Schwefelquecksilber, Schwefelblei und andere Schwefelmetalle durch Trocknen, ferner Cyansilber, Kaliumplatinchlorid etc. Ist zwischen Trocknen und Glühen der Niederschläge die Wahl gestattet, wie z. B. bei schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Bleioxyd und vielen anderen Verbindungen, so zieht man das letztere dem ersteren fast immer vor.

§. 50.

aa. Trocknen der Niederschläge.

Wenn ein Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet worden ist, so hängen kleine Theile desselben dem Papiere so fest an, dass sie nicht vollständig von demselben entfernt werden

können. Das Wägen getrockneter Niederschläge setzt demnach bei allen genaueren Bestimmungen ein Mittrocknen und Mitwägen der Filter voraus. Man bediente sich früher häufig zum Aufsammeln zu trocknender Niederschläge zweier gleich grosser, in einander liegender Filter, nahm nach dem Trocknen das äussere weg und legte es als Gegengewicht des den Niederschlag enthaltenden auf die andere Wagschale. Man ging dabei von der Voraussetzung aus, gleich grosse Filter seien gleich schwer. Diese Annahme darf jedoch bei genauen Analysen nicht gestattet werden, denn jeder Versuch zeigt, dass zwei auf diese Art für gleich gerechnete Filter selbst bei geringem Durchmesser um 20,30 oder mehr Milligramme differiren. — Zur Erlangung genauer Resultate muss dasselbe Filter, in dem der Niederschlag gesammelt werden soll, vor dem Abfiltriren getrocknet und gewogen werden. Die Temperatur, bei der es getrocknet wird, muss jener gleich sein, welcher man später den Niederschlag aussetzen will. Eine weitere Bedingung ist die, dass das Papier des Filters keine Substanzen enthalten darf, welche von der zu filtrirenden Flüssigkeit gelöst werden würden.

Das Trocknen geschieht je nach der erforderlichen Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade, das Wägen immer in einem verschliessbaren Gefässe, meistens zwischen zwei durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern (Fig. 27) oder in einem Platintiegel. Ist das Filter dem Anscheine nach trocken, so bringt man es zwischen die erwärmten Uhrgläser, oder in den erwärmten Tiegel, lässt unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkalten, wägt, setzt die wieder geöffneten Uhrgläser oder den Tiegel mit dem Filter nochmals eine Zeit lang der Trockenhitze aus und wägt nach dem Erkalten aufs Neue.

Ist das Gewicht constant geblieben, so ist das Trocknen des Filters beendigt. Man hat sich nichts weiter zu notiren, als das Gewicht der durch die Klammer gehaltenen Uhrgläser oder des Tiegels und des trockenen Filters zusammen.

Nach dem Auswaschen des Niederschlages und nachdem das Waschwasser möglichst abgetropft ist, nimmt man das Filter mit dem Niederschlage vom Trichter, legt es zusammengefaltet auf Fliesspapier, lässt es vor Staub geschützt an einem mässig warmen Orte ziemlich trocken werden, bringt es zuletzt in eins der anfangs mitgewogenen Uhrgläser oder den nicht bedeckten Platintiegel und trocknet es bei der geeigneten Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade. Hält man das Trocknen für beendigt, so legt man das zweite Uhrglas oder den Deckel des Tiegels auf, schiebt bei Anwendung von Uhrgläsern die Klammer darüber, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Man setzt alsdann das Filter mit dem Niederschlage aufs Neue der zum Trocknen bestimmten Temperatur aus und beendigt den Versuch erst, wenn die beiden Wägungen ganz genau, oder bis auf wenige Decimilligramme übereinstimmen. — Zieht man von dem gefundenen Gesammtgewichte das oben notirte ab, so bleibt das des getrockneten Niederschlages.

Füllt der Niederschlag das Filter ziemlich an, hält er viel Wasser zurück, oder ist das Papier sehr dünn, so dass man das Abnehmen des Filters vom Trichter nicht ohne Gefahr, ersteres zu zerreissen, bewerkstelligen kann, so lässt man es in dem Trichter fast trocken werden, indem man denselben, mit Fliesspapier zugedreht, in einem zerbrochenen Becherglase (Fig. 55) oder dergleichen auf den Dampfapparat, das Sandbad oder den Ofen stellt. Sehr gut dienen zu diesem Zwecke unten und oben offene Kegel von Weissblech. Die kleineren lasse ich 10 Cm., die grösseren 12 Cm. hoch anfertigen. Der untere Durchmesser beträgt 7 bis 8, der obere 4 bis 6 Cm. (Fig. 56).

Fig. 55.

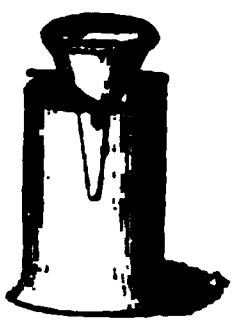


Fig. 56.

§. 51.

bb. Glühen der Niederschläge.

Es war in früheren Zeiten üblich, Niederschläge, deren Gewicht man nach dem Glühen bestimmen wollte, mit dem Filter zu trocknen, alsdann in einen Tiegel zu schütten, das Filter rein abzuschaben und den so von letzterem getrennten Niederschlag zu glühen. Man gab auf diese Weise die, trotz des Abschabens, am Papier immer noch haftenden Theilchen verloren. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man genauere Resultate erhält, wenn man das Filter beim Glühen des Niederschlages verbrennen lässt und das Gewicht der Filterasche in Rechnung bringt.

Wenn man, dem in §. 45 gegebenen Rathe folgend, immer Filter von derselben Grösse verwendet, so hat man, so lange man dasselbe Papier benutzt, nur einmal nothwendig, die Quantität der Asche für jede Filtergrösse zu bestimmen, doch müssen gesonderte Bestimmungen vorgenommen werden für die gewöhnlichen Filter und für die mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen. Durchschnittlich hinterlässt so ausgewaschenes Papier halb so viel Asche als nicht ausgewaschenes. Man nimmt zu dem Behufe 10 Filter (oder ein gleiches Gewicht von Abfällen desselben Papiers) und lässt sie in einem schief zu stellenden Platintiegel oder in einer Platinschale verbrennen, glüht, bis jede Spur Kohle verbrannt ist, bestimmt die Menge der Asche und findet so, indem man das erhaltene Gewicht mit 10 dividirt, die Aschenquantität, welche ein Filter durchschnittlich hinterlässt, mit hinreichender Genauigkeit.

Bei dem Glühen der Niederschläge selbst hat man folgende Punkte besonders zu beachten:

1) dass in keiner Weise ein Verlust entsteht;
2) dass die geglühten Niederschläge wirklich die Körper sind, als welche man sie in Rechnung bringt;

3) dass die Filter vollständig verbrennen;
4) dass die Tiegel nicht angegriffen werden.

Je nach den sogleich näher zu bezeichnenden Umständen wählt man nun in der Regel eine der beiden folgenden Methoden, die ich unter den verschiedenen in Vorschlag gekommenen für die einfachsten und besten halte. — Gleichgültig übrigens, welche man anwendet, dem Glühen muss ein vollständiges Trocknen der Niederschläge vorausgehen; denn glüht man sie feucht, so entsteht, namentlich bei denen, die im trockenen Zustande sehr leicht und locker sind, wie z. B. Kieselsäure, dadurch Verlust, dass die stürmisch entweichenden Wasserdämpfe kleine Theilchen des Niederschlages mitreissen. Auch bei solchen ist ein recht vollständiges Austrocknen unerlässlich, welche, wie z. B. Thonerde- oder Eisenoxydhydrat, harte Stückchen bilden; sie werden, wenn sie innen noch feucht sind, beim Glühen öfters mit Heftigkeit umhergeworfen. — Zum Behufe solches Trocknens lässt man das Filter am besten im Trichter und vollführt es, wie Fig. 55 und Fig. 56 zeigt, auf einem Sandbade, Wasserbade, Stubenofen oder dergleichen.

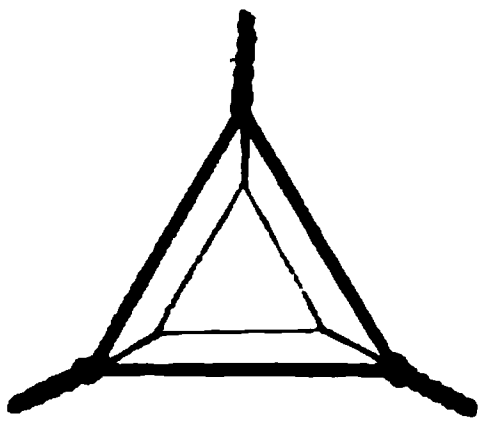
Was Grad und Dauer des Glühens betrifft, so hängen diese von der Beschaffenheit der Niederschläge ab, und würde man deren Eigenschaften und Verhalten in der Glühhitze nicht kennen oder nicht berücksichtigen, so müssten durch zu viel oder zu wenig, durch zu kurz oder zu lang erhebliche Fehler entstehen. In der Regel ist ein mässiges und etwa 5 Minuten fortgesetztes Glühen ausreichend und entsprechend, doch erleidet die Regel mancherlei Ausnahmen, die unten bei den einzelnen Fällen besprochen werden sollen.

Ist zwischen Porzellan- und Platintiegel die Wahl gestattet, so greift man immer nach letzterem, weil er bei gleichem Inhalte von geringerem Gewicht, unzerbrechlich und leichter zum Glühen zu bringen ist. Man wähle dabei keinen zu kleinen Tiegel, weil bei Anwendung eines solchen weit leichter Verlust entsteht. In den meisten Fällen hat ein Tiegel von etwa 4 Cm. Höhe und 3,5 Cm. Durchmesser gerade die rechte Grösse. — Dass der Tiegel vollkommen rein sein müsse, innen wie aussen, versteht sich von selbst. Sollte es nicht der Fall sein und führt ein Auskochen mit Wasser, Salzsäure oder Natronlauge nicht zum Ziele, so schmelzt man im Tiegel etwas saures schwefelsaures Kali, schwenkt das Flüssige an den Wänden umher und kocht zuletzt den Tiegel nach dem Erkalten mit Wasser aus. Ist er aussen stark beschmutzt, so stellt man ihn entweder in einen grösseren, füllt den Zwischenraum mit saurem schwefelsauren Kali aus und erhitzt zum Schmelzen, oder man legt ihn auf ein Platindreieck, erhitzt zum Glühen und bestreut ihn mit gepulvertem sauren schwefelsauren Kali.

Ist der Tiegel rein, so stellt man ihn auf ein gleichfalls reines Dreieck von Platindraht (Fig. 57), glüht, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Es ist dies zwar nicht unerlässlich nöthig, aber gut, auf dass das Wägen des leeren und gefüllten Tiegels unter möglichst glei-

chen Umständen geschehe. — Man kann den leeren Tiegel allerdings auch nach dem Glühen des Niederschlags wägen, doch ist das Wägen vorher meistens vorzuziehen.

Fig. 57.



Das Glühen bewerkstelligt man mit Hülfe einer Berzelius'schen Weingeistlampe oder einer Gaslampe. — Bedient man sich der Bunsen'schen Gaslampe, so bringt man zuvor den dazu gehörenden durchbohrten Porzellanteller auf den zu seiner Stütze bestimmten aus 6 Radien bestehenden Träger (s. Fig. 39).

Wir gehen nun zur Beschreibung der speciellen Methoden über.

§. 52.

Erste Methode (Glühen des Niederschlages mit dem Filter).

Man kann dieselbe anwenden, sofern durch Einwirkung der Kohle des Filters auf den Niederschlag eine Reduction desselben nicht zu befürchten ist und führt sie also aus:

Nachdem das Filter im Trichter vollkommen trocken geworden, biegt man die Wände desselben oben gegen einander, so dass sich der Niederschlag wie in einem kleinen Beutel befindet, setzt es in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge ganz gelinde, so dass das Filter langsam verkohlt, nimmt nun den Deckel weg (der inzwischen zweckmässig auf eine Porzellanschale oder in einen Porzellantiegel gelegt wird), legt den Tiegel schief und erhitzt stärker, bis das Filter vollständig eingeäschert ist, bedeckt wieder, glüht, sofern nöthig, noch einige Zeit, lässt so weit erkalten, dass der Tiegel zwar noch heiss, aber nicht mehr glühend ist, bringt ihn mittelst einer geeigneten Zange von Messing*) oder blankem Eisen (Fig. 58 und 59 a. f. S.) unter den Exsiccator, lässt erkalten und bringt dann auf die Wage.

Verbrennt die Filterkohle schwierig, so hilft man sich, indem man mit einem glatten etwas dicken Platindraht die nicht verbrannten Theilchen dahin bringt, wo sie der Einwirkung der Hitze und der Luft am besten ausgesetzt sind. — Zur Mehrung des Luftstromes legt man auch wohl den Deckel in der Art an den Tiegel, wie es die Fig. 60 zeigt. — Sollten sich Kohletheilchen dem Verbrennen allzu hartnäckig widersetzen, so legt man auch wohl ein Stückchen geschmolzenes, trockenes, salpetersaures Ammon in den Tiegel und erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, allmählich stark, doch darf dies nicht als Regel gelten, indem

*) Umfasst man den noch glühenden Tiegel mit der Messingzange, so erhält er leicht schwarze Ringe.

dabei leichter Verlust entstehen kann. — Lässt sich der Niederschlag seiner Hauptmasse nach leicht von dem Filter trennen, so ändert man

Fig. 58.

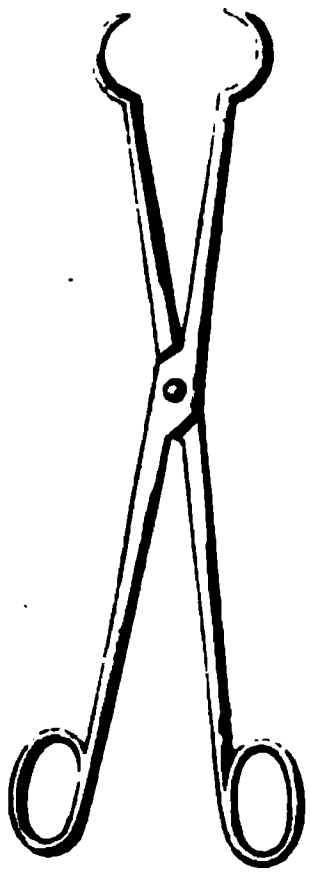


Fig. 59.

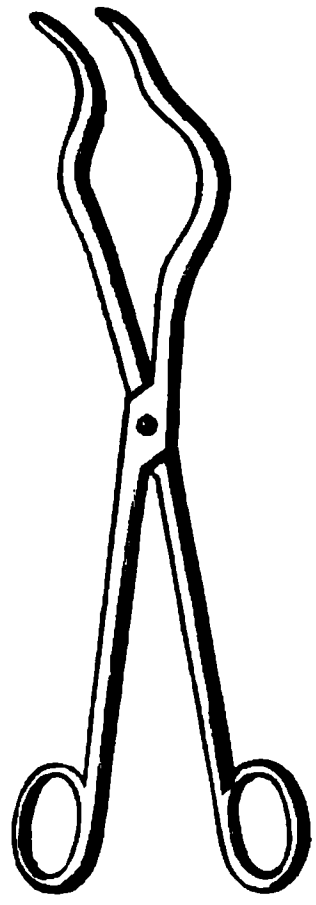
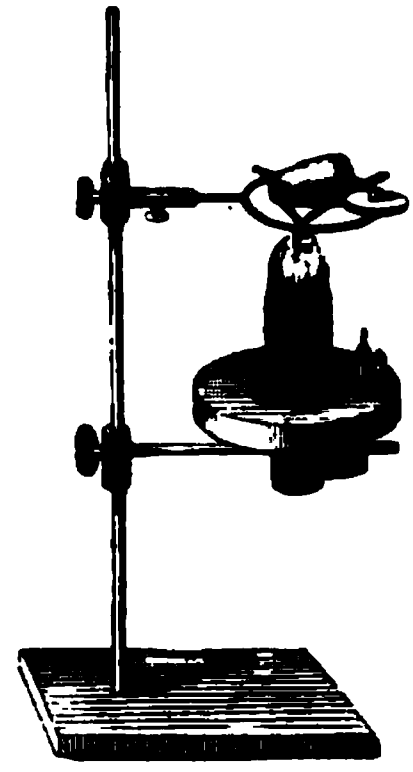


Fig. 60.



das angegebene Verfahren zuweilen zweckmässig in der Art ab, dass man denselben in den Tiegel schüttet, dann das Filter sammt den noch daran hängenden Theilchen locker zusammenfaltet, es über den Niederschlag in den Tiegel bringt, im Uebrigen aber so verfährt, wie oben angegeben.

§. 53.

Zweite Methode (Gesondertes Glühen des Niederschlages und des Filters).

Man wendet dieselbe an, wenn man durch Einwirkung der Filterkohle auf den Niederschlag Reduction zu befürchten hat; auch wenn man den geglühten Niederschlag zu weiterer Untersuchung verwenden will, sofern dabei die Filterasche stören würde. Sie kann auch in allen Fällen statt der ersten Methode gewählt werden, wenn sich der Niederschlag bequem vom Filter bringen lässt.

Man stellt den zur Aufnahme des Niederschlages bestimmten Tiegel auf einen Bogen Glanzpapier, nimmt das völlig trockene, den Niederschlag enthaltende Filter aus dem Trichter, drückt es über dem Bogen Papier gelinde zusammen, so dass sich der Niederschlag von dem Filter löst, und schüttet alsdann den Inhalt in den Tiegel. Die noch am Papiere haftenden Theile des Niederschlages löst man durch weiteres Drücken oder gelindes Aneinanderreiben des zusammengefalteten Filters so viel wie möglich ab und bringt sie gleichfalls in den Tiegel. Das Filter legt man jetzt offen auf das Blatt Glanzpapier, faltet es so, dass in der Mitte

ein viereckiges Kästchen entsteht, welches von den umgeschlagenen Theilen vollständig verschlossen wird, bringt in dieses etwa auf das Glanzpapier gefallene Stäubchen des Niederschlages mit Hülfe eines kleinen Federchens, schliesst das Kästchen wieder, rollt es zusammen und umwickelt es spiralförmig mit dem einen Ende eines längeren Platindrahtes. Man entzündet nun die kleine Rolle und hält sie während des Verbrennens so über den den Niederschlag enthaltenden, auf oder über einem Porzellanteller stehenden Platintiegel, dass etwa herabfallende Theilchen des Niederschlages oder der Filterasche in den Tiegel oder im äussersten Falle auf den Porzellanteller fallen. Das Verbrennen des Filters geht auf diese Art, und wenn man die kleine Rolle zeitweise wieder in oder an die Flamme hält, rasch und sicher von Statten. Ist es beendigt, so bedarf es nur eines geringen Anstosses, um die Asche sammt den darin hängenden Theilchen des Niederschlages in den Tiegel zu bringen. Man bedeckt denselben jetzt und beendet die Operation des Glühens wie in §. 52. Soll die Asche nicht zum Niederschlage kommen, so lässt man sie nicht in den Tiegel, sondern in die schalenförmige Vertiefung seines Deckels fallen. In diesem Falle glüht man aber den den Haupttheil des Niederschlages enthaltenden Tiegel besser zuerst. Diese von Bunsen herrührende Methode der Filterverbrennung ist der früher üblichen vorzuziehen, bei welcher man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter ganz oder in Stückchen zerschnitten auf dem Deckel des Tiegels verbrennt und die Operation wenn nöthig durch Andrücken der kohligen Theilchen an die glühende Platinfläche mittelst eines Platindrahtes beschleunigt.

Das Verbrennen der Filter, mag es auf die eine oder andere Weise bewerkstelligt werden, muss immer an einem vor Luftzug geschützten Orte vorgenommen werden.

Ist ein zu wägender Niederschlag von der Art, dass sich seine Eigenschaften, z. B. seine Löslichkeit, durch Glühen wesentlich ändern, und soll der Niederschlag nach dem Wägen theilweise noch im ungeglühten Zustande verwendet werden, so kann man Trocknen und Glühen in folgender Weise verbinden. Man sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter, trocknet ihn bei 100° und wägt (§. 50). Man schüttet alsdann einen beliebigen Theil des Niederschlages in einen gewogenen Tiegel, bestimmt erst seine Quantität, dann seine Gewichtsabnahme beim Glühen und berechnet dieselbe dann auf den ganzen Niederschlag.

§. 54.

5. Die Maassanalyse.

Das Princip der Maassanalyse ist bereits in der Einleitung auf Seite 2 besprochen worden. Wir haben dort gesehen, wie man mit Hülfe einer Lösung von übermangansaurem Kali den Gehalt einer Flüssigkeit an Eisenoxydul finden kann, wenn man zuvor den Gehalt jener

dadurch festgestellt hat, dass man sie auf eine bekannte Menge Eisenoxydul bis zur Oxydation desselben hat wirken lassen.

Fassen wir, um die Sache möglichst anschaulich zu machen, hier noch einige andere Beispiele ins Auge.

Gesetzt, man hat sich eine Kochsalzlösung bereitet, welche in 100 CC. 0,5846 Grm. Chlornatrium enthält, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben genau 1,0797 Grm. Silber aus seiner Lösung in Salpetersäure niederzuschlagen, denn das Aequivalent des Chlornatriums ist 58,46, das des Silbers 107,97. — Wägt man nun 1,0797 Grm. einer Legirung ab, welche aus Silber und Kupfer besteht und deren Silbergehalt unbekannt ist, löst vorsichtig in Salpetersäure und tröpfelt von der obigen Chlornatriumlösung genau so lange zu, bis alles Silber ausgefällt ist, bis also ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr bewirkt, so erfährt man die Menge des Silbers einfach dadurch, dass man die Quantität der verbrauchten Chlornatriumlösung bestimmt. Hätte man z. B. 80 CC. gebraucht, so wäre der Silbergehalt der Legirung gleich 80 Proc.; denn da 100 CC. Chlornatriumlösung 1,0797 Grm. reines Silber, d. h. 100procentiges ausfällen, so entspricht je ein CC. Chlornatriumlösung einem Procent Silber.

Jod und Schwefelwasserstoff können bekanntlich nicht neben einander bestehen, sie zerlegen sich sofort in S und Jodwasserstoff ($J + SH = JH + S$). Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf Stärkekleister, während die kleinste Spur freien Jods denselben blau färbt.

Bereitet man sich nun eine durch Jodkalium vermittelte Lösung von Jod, welche in 100 CC. 0,7463 Grm. Jod enthält, so kann man mit einer solchen genau 0,1 Grm. Schwefelwasserstoff zersetzen, denn

$$17 : 126,88 = 0,1 : 0,7463.$$

Denken wir uns jetzt eine Flüssigkeit von unbekanntem Schwefelwasserstoffgehalt; wir versetzen dieselbe mit ein wenig Stärkekleister und tröpfeln von der beschriebenen Jodlösung zu, so wird anfangs keine bleibende Färbung eintreten, so lange nämlich Jod und Schwefelwasserstoff sich noch gegenseitig zersetzen, plötzlich aber wird die Flüssigkeit blau werden von gebildetem Jodamylum. Wir wissen jetzt, dass aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, und finden dessen Menge leicht aus der Quantität der verbrauchten Jodlösung; denn da 100 CC. 0,10 Grm. Schwefelwasserstoff entsprechen, so entsprechen 50, welche beispielsweise verbraucht sein sollen, 0,05 Schwefelwasserstoff.

Eine Flüssigkeit, deren Gehalt und Wirkungswerth man kennt, heisst eine titrirte *) Flüssigkeit, und analytische Methoden, die auf Anwendung solcher beruhen, heissen daher auch Titrirmethoden.

Die Darstellung titrirter Flüssigkeiten kann auf zweierlei Art bewerkstelligt werden, und zwar

*) Von titre, Gehalt (bei Münzen).

a) dadurch, dass man eine gewisse Menge einer Substanz abwägt und sie zu einem bestimmten Volumen löst, — oder

b) dadurch, dass man zuerst eine Lösung von beliebiger aber doch dem Zwecke überhaupt entsprechender Concentration darstellt und ihren Gehalt und Wirkungswerth ermittelt, indem man sie wiederholt auf abgewogene und somit bekannte Mengen des Körpers wirken lässt, zu dessen Bestimmung sie später verwandt werden soll.

Bei Bereitung titrirter Flüssigkeiten der ersten Art giebt man denselben ein für alle Mal einen bestimmten Gehalt und zwar in der Regel einen solchen, dass im Liter Flüssigkeit so viel Gramme der Substanz enthalten sind, dass die Zahl derselben der ihres Aequivalentes (H = 1) gleich ist. Bei Darstellung titrirter Flüssigkeiten der zweiten Art kann man dies zwar auch leicht thun, indem man nach genauer Feststellung des Gehaltes der noch etwas zu concentrirten Flüssigkeit diese nun bis zum gewünschten Grade verdünnt; es geschieht aber in der Regel nur dann, wenn die titrirten Flüssigkeiten für technische Analysen bestimmt sind, bei denen man gern jede Rechnung vermeidet.

Die Feststellung des Titres einer zur Maassanalyse bestimmten Flüssigkeit ist, wie leicht ersichtlich, eine äusserst wichtige Operation, denn ist der Gehalt falsch bestimmt, so werden auch alle Analysen falsch, die mit der Flüssigkeit ausgeführt werden. — Für wissenschaftliche und genaue Untersuchungen sollte daher auch, wenn es möglich ist, jede nach der ersten Art dargestellte oder nach Feststellung des Gehaltes durch Verdünnen veränderte Flüssigkeit nochmals dadurch controlirt werden, dass man sie auf genau abgewogene Mengen der Substanz wirken lässt, zu deren Bestimmung sie verwandt werden soll. — Hält sich eine Probeflüssigkeit unverändert, so ist dies ein grosser Vorzug, weil man dadurch nicht genöthigt ist, ihren Gehalt vor jeder Analyse aufs Neue festzustellen.

Die augenfällige Erscheinung, an welcher man die Vollendung des erstrebten Zweckes erkennt, heisst man die Endreaction. Sie besteht bald in *Farbenveränderung*, wie bei der Einwirkung der Lösung des übermangansauren Kali's auf eine angesäuerte Eisenoxydullösung, — oder der von Jod auf mit Stärkekleister vermischte Schwefelwasserstofflösung, — bald darin, dass durch weiteren Zusatz der titrirten Flüssigkeit *kein Niederschlag* mehr entsteht, wie bei der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine titrirte Kochsalzlösung, — bald darin, dass eben *ein Niederschlag* zu entstehen anfängt, wie beim Zusatz von titrirter Silberlösung zu mit Alkali vermischter Blausäurelösung, bald in *veränderter Einwirkung der geprüften Flüssigkeit auf ein besonderes Reagens*, wie wenn man eine Lösung von arsenigsaurem Natron zu Chlorkalklösung tröpfelt, bis diese ein mit Jodkalium und Stärkekleister getränktes Papier nicht mehr bläut u. s. w.

Je empfindlicher eine Endreaction, und je leichter, sicherer und rascher sie eintritt, um so besser eignet sie sich zur Begründung einer

maassanalytischen Methode. — Zuweilen stellt man, um die Endreaction recht genau treffen zu können, ausser der eigentlichen Probeflüssigkeit noch eine zehnmal verdünntere dar und bedient sich derselben, um die durch jene fast vollendete Wirkung gänzlich zu beendigen.

Eine gute Endreaction allein genügt aber nicht, um darauf eine gute maassanalytische Methode zu begründen; die erste Bedingung hierzu ist vielmehr die, dass die Zersetzung, auf deren Vollführung die Analyse beruht, sich — wenigstens unter gewissen bekannten Umständen — vollkommen gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, ändert sich die Einwirkung bei veränderter Concentration, bei etwas mehr oder weniger freier Säure, bei rascherem oder langsamerem Einwirken der titrirten Flüssigkeit, — hat ein Niederschlag anfangs eine andere Zusammensetzung, als in der Mitte oder am Ende der Operation, so ist die Grundlage eine trügerische und falsche.

Als die Maassanalyse anfing ihren neuen Aufschwung zu nehmen, glaubten Manche, auf jede Endreaction hin und ohne genaues Studium der vor sich gehenden Zersetzung, neue maassanalytische Methoden basiren zu können, und es hatte dies in der That etwas recht Verlockendes. — So sind wir auf dem gegenwärtigen Standpunkte angelangt und haben ein überreiches Material von in Vorschlag gekommenen Titrirmethoden. — Es soll im speciellen Theile des Buches meine Aufgabe sein, die wirklich guten Methoden von den unbrauchbaren zu scheiden, und es wird sich dabei herausstellen, dass der Zuwachs an guten Methoden, den die Maassanalyse seit dem Erscheinen der dritten Auflage dieses Werkes erfahren hat, lange nicht so bedeutend ist, als es vielleicht scheinen mag.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 55.

Hinsichtlich dessen, was von den Reagentien im Allgemeinen zu sagen ist, verweise ich auf das in meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse“ dem gleichnamigen Abschnitte Vorausgeschickte. Hier sollen nur die zur Gewichtsbestimmung oder Trennung der Körper hauptsächlich in Anwendung kommenden chemischen Substanzen mit Angabe ihrer Darstellung und Prüfung, sowie mit Hervorhebung der wichtigsten Zwecke, zu denen sie dienen, aufgeführt werden. — Da die meisten derselben auch bei der qualitativen Analyse in Anwendung kommen und demnach in Bezug auf die angeführten Punkte bereits abgehandelt sind, so genügte es bei sehr vielen derselben, nur die Namen zu nennen. —

Wir betrachten die zur quantitativen Analyse dienenden Reagentien unter folgenden Rubriken:

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.
B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege.
C. Reagentien zur Maassanalyse.
D. Reagentien zur organischen Elementaranalyse.

Die Bereitung der bei Maassanalysen erforderlichen Probeflüssigkeiten, sowie der bei Gasanalysen anzuwendenden Absorptionskugeln wird erst da besprochen, wo von ihrer Anwendung die Rede ist.

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

§. 56.

1. Destillirtes Wasser (s. qual. An.).

Man sehe wohl darauf, dass es hinlänglich rein sei. — Aus Glasgefässen destillirtes Wasser ist zu manchen Zwecken, z. B. zur genauen

Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Substanzen, nicht anwendbar, indem es beim Abdampfen in einer Platinschale ein wenig Rückstand hinterlässt (vergl. Vers. Nr. 5). Zu manchen Anwendungen muss das Wasser durch Auskochen von Luft und Kohlensäure befreit werden.

2. Alkohol (s. qual. An.).

Man bedarf sowohl absoluten Alkohols, als auch rectificirten wasserhaltigen Weingeistes von verschiedener Stärke.

3. Aether.

Man kann den gewöhnlichen officinellen Aether geradezu gebrauchen. — Er findet als Lösungsmittel höchst beschränkte Anwendung. Häufiger wird er dem Weingeist zugemischt, um dessen Auflösungsfähigkeit für gewisse Körper (z. B. Platinsalmiak) zu vermindern.

II. Säuren und Haloide.

a. *Sauerstoffsäuren.*

§. 57.

1. Schwefelsäure.

Man bedarf

α. Concentrirte käufliche, sogenannte englische Schwefelsäure,
β. Concentrirte reine Schwefelsäure,
γ. Verdünnte Schwefelsäure.

In Betreff aller vergleiche die qualitative Analyse.

2. Salpetersäure.

Man bedarf

a. Reine Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht (s. qual. An.)
b. Untersalpetersäurehaltige concentrirte Salpetersäure (rothe rauchende Salpetersäure).

Bereitung. Man bringt in eine geräumige Retorte 2 Theile reinen trockenen Salpeter, giesst durch den Tubulus, oder (sofern man eine nicht tubulirte Retorte genommen hat) mittelst eines langen, unten gebogenen Trichterrohrs durch den Hals derselben, vorsichtig, und so, dass dieser nicht beschmutzt wird, 1 Thl. Schwefelsäurehydrat darauf, verbindet die in eine mit Sand, besser noch mit Eisendrehspänen, gefüllte Capelle eingesetzte Retorte, nicht völlig luftdicht, mit einer Vorlage und destillirt bei allmählich verstärktem Feuer und gut abgekühlter Vorlage bis zur Trockne. Bei Darstellung kleinerer Mengen stellt man die Retorte frei auf ein Drahtnetz und heizt mit glühenden Kohlen. Es ist alsdann sehr zweckmässig, die Retorte durch wiederholtes Bestreichen mit dün-

nem Lehmbrei zu beschlagen. Dem zum Anrühren des Lehmes bestimmten Wasser setzt man ein wenig kohlensaures Natron oder Borax zu.

Prüfung. Die rothe rauchende Salpetersäure muss möglichst concentrirt und völlig frei von Schwefelsäure sein.

Anwendung. Sie dient als kräftiges Oxydations- und Auflösungsmittel, namentlich zur Ueberführung des Schwefels und der Schwefelmetalle in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

3. Essigsäure (s. qual. An.).

4. Weinsteinsäure (s. qual. An.).

b. Wasserstoffsäuren und Haloide.

§. 58.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Man bedarf

a. Reine Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (s. qual. An.).

b. Reine rauchende Salzsäure von etwa 1,18 specif. Gewicht.

Bereitung. Man stellt dieselbe nach der in der qualitativen Analyse angegebenen Vorschrift dar, schlägt aber auf 4 Thle. Kochsalz nicht 6, sondern nur 3 bis 4 Thle. Wasser vor und sorgt für recht gute Abkühlung. Sobald die Gasleitungsröhre anfängt heiss zu werden, wechselt man die Vorlage, weil von jetzt an kein Chlorwasserstoffgas, sondern dampfförmige wässrige Salzsäure übergeht, welche, wenn sie zu der erst entstandenen rauchenden Säure flösse, diese schwächer machen würde.

Prüfung. Die rauchende Salzsäure muss wie die verdünnte in vielen Fällen vollkommen frei sein von Chlor, wie von schwefliger Säure. Man prüft sie auf diese Verunreinigungen nach den in der qualitativen Analyse angegebenen Methoden.

Anwendung. Die rauchende Salzsäure wirkt weit kräftiger als die verdünnte und wird statt dieser angewandt, wenn man eine rasche und energische Wirkung wünscht.

2. Chlor und Chlorwasser (s. qual. An.).

3. Königswasser (s. qual. An.).

4. Kieselfluorwasserstoffsäure (s. qual. An.).

c. Sulfosäuren.

1. Schwefelwasserstoff (s. qual. An.).

III. Basen und Metalle.

a. *Sauerstoffbasen und Metalle.*

§. 59.

α. Alkalien.

1. Kali und Natron (s. qual. An.).

Man kommt in den Fall, die drei Sorten der dort angegebenen kaustischen Alkalien zu gebrauchen, d. h. gewöhnliche Natronlauge, mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat und mit Baryt bereitete Kalilauge. Auch durch halbstündiges Rothglühen eines geschichteten Gemenges von 1 Thle. Salpeter mit 2 bis 3 Thln. zerschnittenem Kupferblech in einem Kupfertiegel, Behandeln der Masse mit Wasser und Abnehmen der klar abgesetzten Lauge mit einem Heber erhält man reine Kalilauge (Wöhler).

2. Ammon (s. qual. An.).

β. Alkalische Erden.

1. Baryt (s. qual. An.).

Die kürzlich von Fr. Mohr*) angegebene Methode zur Bereitung von Barytkrystallen (Fällung einer Lösung von salpetersaurem Baryt mit Natronlauge) kann ich ganz und gar nicht empfehlen, wenn es sich darum handelt, Baryt darzustellen, der zu analytischen Zwecken, also z. B. zum Fällen der Magnesia bei ihrer Trennung von Alkalien, zum Aufschliessen von Silicaten etc. dienen soll, indem durch einen Natrongehalt desselben, der sich bei dieser Darstellungsweise nicht wohl vermeiden lässt, die grössten Irrthümer entstehen können.

2. Kalk.

Man gebraucht denselben als in Wasser aufgeschlämmtes Hydrat (Kalkmilch) namentlich zur Scheidung der Magnesia etc. von den Alkalien. Da somit die Kalkmilch keine Spur der letzteren enthalten darf, so nimmt man erstens zur Darstellung der Kalkmilch möglichst reinen Kalk (gebrannten weissen Marmor) und wäscht ferner das aufgeschlämmte Hydrat durch wiederholtes Auskochen mit erneuten Mengen destillirten Wassers vollkommen aus. Diese Operation geschieht am besten in einer Silberschale. Nach dem Erkalten hebt man die Kalkmilch in einer gut verschlossenen Flasche auf.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 60.

1. Zink.

Das Zink ist in der letzteren Zeit ein vielgebrauchtes Reagens in der quantitativen Analyse geworden. Es dient namentlich zur Reduction

*) Archiv der Pharm. 138. 38.

gelösten Eisenoxyds zu Oxydul, sowie zur Ausfällung des Kupfers aus seinen Lösungen. Zu ersterer Anwendung muss es eisenfrei, zu letzterer frei von Blei, Kupfer, überhaupt von solchen Metallen sein, welche sich beim Behandeln des Zinkes mit verdünnten Säuren nicht lösen.

Da die Destillation des Zinkes in den Laboratorien eine mühsame und kostspielige Operation ist, so greift man in der Regel zum Rohzink, wie es unmittelbar bei der Destillation gewonnen wird. Es enthält wenigstens in vielen Fällen so geringe Spuren von Eisen, dass es zur Reduction der Eisenoxydlösungen geradezu gebraucht werden kann. Das gewöhnliche Zink des Handels ist deswegen viel eisenhaltiger, weil es bei dem in eisernen Kesseln ausgeführten Zusammenschmelzen Eisen aufnimmt. — Von den verschiedenen Sorten Rohzink, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, enthält das schlesische die geringsten Spuren von Eisen.

Um sich Zink zu verschaffen, welches beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure keinen Rückstand lässt, bleibt kein anderes Mittel übrig, als Reinigung des käuflichen durch nochmalige Destillation.

Man bewerkstelligt sie mittelst einer Retorte aus der Masse der hessischen oder Graphittiegel in einem sehr gut ziehenden Windofen. Der Hals der Retorte muss möglichst lothrecht herabhängen. Unter demselben steht eine Schale oder ein Büttchen, gefüllt mit Wasser. Die Destillation beginnt, sobald die Retorte hellroth glüht. Da sich der Hals der Retorte sehr leicht durch Zink oder Zinkoxyd verstopft, so muss man denselben fortwährend mittelst eines gebogenen Eisendrahtes rein halten. Man erhält so ein Zink, welches kein oder fast kein Blei, wohl aber (durch den Eisendraht) merkliche Mengen von Eisen enthält.

Prüfung. Die Prüfung des Zinkes geschieht am einfachsten in der Weise, dass man dasselbe in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen kleinen Kolben in verdünnter Schwefelsäure löst, den äusseren Schenkel des Rohres in Wasser leitet, dasselbe ganz oder theilweise nach beendigter Auflösung in den Kolben zurücksteigen lässt und nach erfolgter Abkühlung eine hinlänglich verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali tropfenweise zusetzt. Färbt je ein Tropfen derselben die Zinklösung und ein eben so grosses Volumen Wasser gleich roth, so ist das Zink als eisenfrei zu betrachten. Ich ziehe diese Prüfungsmethode anderen vor, weil man dabei sogleich eine annähernde, oder (wenn man das Zink gewogen und die dann stark zu verdünnende Chamäleonlösung gemessen hat) auch genaue Kenntniss des Eisengehaltes erlangt. — Enthält das Zink Blei oder Kupfer, so bleiben diese bei der Auflösung des Zinkes ungelöst zurück.

2. Kupfer.

Darstellung. Das im Handel vorkommende Kupfer ist (mit Ausnahme des japanischen, welches man nicht immer haben kann) zu analytischen Zwecken häufig nicht rein genug. Man stellt sich daher das reine

Kupfer am besten selbst dar, und zwar nach Fuchs am bequemsten, indem man Kupfervitriollösung durch blankes Eisen fällt, das niedergeschlagene Kupfer durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen befreit, wäscht, trocknet und zusammenschmilzt. Den erhaltenen Regulus lässt man zu dünnem Blech auswalzen.

Prüfung. Reines Kupfer muss sich in Salpetersäure klar lösen, die Lösung darf nach Zusatz von überschüssigem Ammon auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag (Eisen, Blei etc.), eben so wenig durch Salzsäure eine Trübung (Silber) geben. Schwefelwasserstoff muss daraus alles Fixe vollständig ausfällen.

Anwendung. Es dient in einigen Fällen zur indirecten Analyse, so zur Bestimmung des Kupfergehaltes einer Flüssigkeit, zur Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd etc., findet aber seit dem Aufschwunge der Maassanalyse nur noch selten Anwendung in der quantitativen Analyse.

3. Bleioxyd.

Man fällt reines salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd mit kohlensaurem Ammon, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und glüht ihn bis zu vollständiger Zersetzung gelinde.

Das Bleioxyd wird öfter angewandt, um eine Säure in der Art zu fixiren, dass sie auch in der Glühhitze nicht ausgetrieben wird.

4. Quecksilberoxyd.

Darstellung. Man giesst eine Auflösung von Quecksilberchlorid in heisse mässig verdünnte Natronlauge mit der Vorsicht, dass die Natronlauge immer vorwaltend bleibt und wäscht den entstehenden gelben Niederschlag durch Decantiren aufs vollständigste aus. Zuletzt schlämmt man ihn mit Wasser an und hebt ihn in diesem Zustande in einer Flasche auf.

Prüfung. Das Quecksilberoxyd darf, in einem Platintiegel geglüht, keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient in der quantitativen Analyse namentlich zur Zerlegung des Chlormagnesiums, behufs der Trennung der Magnesia von den Alkalien.

b. *Sulfobasen.*

1. Schwefelammonium (s. qual. An.).

Man gebraucht wie dort farbloses Einfach-Schwefelammonium und gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

2. Schwefelnatrium (s. qual. An.).

IV. Salze.

a. *Salze der Alkalien.*

§. 61.

1. Schwefelsaures Kali (s. qual. An.).

2. Phosphorsaures Ammon.

Bereitung. Man versetzt reine aus Phosphor dargestellte verdünnte Phosphorsäure von 1,13 specif. Gew. (officinelle Phosphorsäure) mit der gleichen Menge Wasser, fügt reines Ammon zu bis zur stark alkalischen Reaction, lässt längere Zeit stehen, filtrirt, wenn nöthig, und hebt zum Gebrauche auf.

Das phosphorsaure Ammon sei frei von Arseniksäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, namentlich aber von Kali oder Natron. Um es in letzterer Beziehung zu prüfen, setzt man so lange reine Bleizuckerlösung zu, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft zur Trockne und glüht. Bleibt ein in Wasser löslicher, alkalisch reagirender Rückstand, so war Kali oder Natron zugegen.

In den meisten Fällen kann statt des phosphorsauren Ammons phosphorsaures Natron (s. qual. An.) angewendet werden.

3. Oxalsaures Ammon (s. qual. An.).

4. Essigsaures Natron (s. qual. An.).

5. Bernsteinsaures Ammon.

Bereitung. Man sättigt, durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure gereinigte, Bernsteinsäure mit verdünntem Ammon möglichst genau, in der Art, dass die Reaction eher ein wenig alkalisch, als sauer ist.

Anwendung. Es dient zuweilen zur Fällung des Eisenoxyds bei Scheidungen.

6. Kohlensaures Natron (s. qual. An.).

Man gebraucht es sowohl in Lösung als auch in reinen Krystallen. Letztere wendet man an, wenn man in einer Flüssigkeit einen Säureüberschuss abstumpfen will, ohne sie allzusehr zu verdünnen.

7. Kohlensaures Ammon (s. qual. An.).

8. Zweifach-schwefligsaures Natron (s. qual. An.).

9. Salpetrigsaures Kali (s. qual. An.).

10. Zweifach-chromsaures Kali (s. qual. An.).

11. Molybdänsaures Ammon (s. qual. An.).

12. Chlorammonium (s. qual. An.).

13. Cyankalium (s. qual. An.).

b. *Salze der alkalischen Erden.*

§. 62.

1. Chlorbaryum (s. qual. An.).

Ein sehr reines, strontian- und kalkfreies Chlorbaryum stelle ich neuerdings dar, indem ich in die concentrirte Auflösung von unreinem Chlorbaryum Chlorwasserstoffgas leite, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das in Form eines Salzpulvers fast vollständig ausgeschiedene Chlorbaryum wird auf einem Trichter gesammelt, gut abtropfen gelassen, dann wiederholt mit kleinen Portionen reiner Salzsäure ausgewaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure ausgefällt, ein Filtrat liefert, welches, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand mehr liefert. Die salzsaure Mutterlauge dient zum Auflösen neuer Portionen von Witherit. Eines solchen Chlorbaryums bediene ich mich namentlich zur Darstellung des bei quantitativen Analysen oft nöthigen ganz reinen kohlensauren Barytes.

2. Essigsaurer Baryt (s. qual. An.).

Bereitung. Man löst reinen kohlensauren Baryt in mässig verdünnter Essigsäure auf, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. —

Prüfung. Die verdünnte Lösung des essigsauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden; im Uebrigen wie bei Chlorbaryum.

Anwendung. Man bedient sich des essigsauren Barytes statt des Chlorbaryums zur Fällung der Schwefelsäure, wenn man kein Chlormetall in die Lösung bringen, oder die Basis in ein essigsaures Salz überführen will. Da er im Ganzen nur selten zur Anwendung kommt, so hebt man am besten die Krystalle auf.

3. Kohlensaurer Baryt (s. qual. An.).

4. Chlorstrontium.

Die *Darstellung* desselben aus Strontianit oder Cölestin wird wie die des Chlorbaryums ausgeführt. Die erhaltenen reinen Krystalle werden zum Gebrauche in Weingeist von 96 Proc. gelöst, die Lösung filtrirt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Anwendung. Der alkoholischen Chlorstrontiumlösung bedient man sich zur Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in Chlormetalle, wenn kein in Weingeist unlösliches Salz in die Flüssigkeit gebracht werden soll.

5. Chlorcalcium (s. qual. An.).

6. Fluorcalcium.

Man gebraucht dasselbe in der quantitativen Analyse erstlich zur Austreibung und Bestimmung der Borsäure. Zu diesem Zwecke kann nur völlig reiner, kieselsäurefreier Flussspath (wie der von Derbyshire) angewendet werden. Ausserdem braucht man unreineren Flussspath zur Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure behufs der Zerlegung von Silicaten.

Prüfung. Man überzeugt sich im Zweifelsfalle am sichersten von der Reinheit des Flussspathes durch eine Analyse desselben, d. h. durch wiederholte Behandlung einer gewogenen Menge des höchst fein gepulverten Flussspathes mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel bei gelinder, allmälig zum Glühen gesteigerter Hitze, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Erhält man die berechnete Menge Gyps, so ist der Flussspath rein.

7. Schwefelsaure Magnesia (s. qual. An.).

Dieselbe dient hauptsächlich zur Fällung von Phosphorsäure aus wässrigen Lösungen. Man hält zu dem Behufe zweckmässig eine Lösung vorräthig, welche aus 1 Thl. krystallisirtem Bittersalz, 1 Thl. reinem Salmiak, 8 Thln. Wasser und 4 Thln. Ammonflüssigkeit besteht. Nachdem dieselbe einige Tage lang gestanden hat, wird sie filtrirt.

c. *Salze der Oxyde der Schwermetalle.*

§. 63.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul (s. qual. An.).

2. Eisenchlorid (s. qual. An.).

3. Essigsaures Uranoxyd.

Darstellung. Man erwärmt fein gepulverte Pechblende mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt von dem Ungelösten ab, fällt durch Schwefelwasserstoff Blei, Kupfer und Arsen aus, filtrirt, verdampft zur Trockne, behandelt mit Wasser und filtrirt die Lösung von den zurückbleibenden Oxyden des Eisens, Kobalts und Mangans ab. Aus der Lösung krystallisirt salpetersaures Uranoxyd, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und dann so lange erhitzt wird, bis ein kleiner Theil des Uranoxyds sich reducirt. Die gelbrothe Masse erwärmt man mit Essigsäure, filtrirt und lässt krystallisiren. Die Krystalle sind essigsaures Uranoxyd, in der Mutterlauge bleibt das noch vorhandene salpetersaure Oxyd (Wertheim).

Prüfung. Die Auflösung des essigsauren Uranoxyds darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, kohlensaures Ammon muss einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels klar löslichen Niederschlag erzeugen.

Anwendung. Das essigsaure Uranoxyd kann in vielen Fällen zur Fällung und Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure dienen.

4. Salpetersaures Silberoxyd (s. qual. An.).

5. Essigsaures Bleioxyd (s. qual. An.).

6. Quecksilberchlorid (s. qual. An.).

7. Zinnchlorür (s. qual. An.).

8. Platinchlorid (s. qual. An.).

9. Natrium-Palladiumchlorür (s. qual. An.).

B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trocknem Wege.

§. 64.

1. Kohlensaures Natron, rein, wasserfrei (s. qual. An.).

2. Kohlensaures Natron-Kali (s. qual. An.).

3. Barythydrat (s. qual. An. und ferner §. 59).

4. Salpetersaures Kali (s. qual. An.).

5. Salpetersaures Natron (s. qual. An.).

6. Borax (geschmolzener).

Man erwärme krystallisirten Borax (Bereit. s. qual. An.) in einer Platin- oder Porzellanschale, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreibe die lockere Masse und erhitze das Pulver in einem Platintiegel, bis es zu einer klaren Masse geschmolzen ist. Man giesse die zähflüssige auf einen Porzellanscherben aus. Besser schmelzt man den Borax in einem Netz von Platindraht, indem man die Flamme des Gasgebläses darauf richtet. Die Tropfen sammelt man in einer Platinschale. Das Boraxglas bewahre man in einem gut verschlossenen Glase auf. Da man das Boraxglas vor dem Gebrauche doch noch einmal erhitzen muss, um sicher zu sein, dass es wasserfrei ist, so wird man in der Regel gut thun, es erst dann zu bereiten, wenn man es nöthig hat.

Anwendung. Es dient zur Austreibung der Kohlensäure und anderer flüchtiger Säuren in der Glühhitze.

7. Saures schwefelsaures Kali.

Bereitung. Man rührt 87 Thle. neutrales schwefelsaures Kali (Bereit. s. qual. An.) in einem Platintiegel mit 49 Thln. reinem Schwefel-

säurehydrat zusammen, erhitzt zum gelinden Glühen, bis die Masse gleichförmig und wasserhell fliesst, giesst sie sodann in eine in kaltem Wasser stehende Platinschale, einen Porzellanscherben oder dergl. aus, zerschlägt sie und bewahrt sie zum Gebrauche auf.

Anwendung. Dient zum Aufschliessen einiger in der Natur vorkommender Thonerde- und Chromoxydverbindungen. Zum Reinigen der Platintiegel bedient man sich des weniger reinen Salzes, welches man bei der Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure als Nebenproduct gewinnt.

8. Kohlensaures Ammon (festes).

Bereitung s. qual. An. — Es dient zur Ueberführung der sauren schwefelsauren Alkalien in neutrale. Man achte wohl darauf, dass es beim Erhitzen in einem Platinschälchen sich ganz vollständig verflüchtigen muss.

9. Salpetersaures Ammon.

Bereitung. Man neutralisire reines kohlensaures Ammon mit reiner Salpetersäure, erwärme, mache mit Ammon etwas alkalisch, filtrire wenn nöthig, und bringe zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle schmelze in einer Platinschale, giesse die Masse in einen Porzellanscherben aus, zerstosse die noch warme in kleine Stückchen und hebe diese in einem gut schliessenden Glase auf.

Prüfung. Das salpetersaure Ammon darf, in einem Platinschälchen geglüht, keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung von Blei in Bleioxyd, zur Verbrennung von Kohle, wenn feuerbeständige Salze vermieden werden sollen.

10. Chlorammonium.

Bereitung und *Prüfung* s. qual. Anal.

Anwendung. Der Salmiak findet eine häufige Anwendung als Mittel Metalloxyde und Metallsäuren, z. B. Bleioxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Arsensäure, Antimonsäure etc., in Chlormetalle zu verwandeln (wobei Ammoniak und Wasser entweichen). Da manche Chlorverbindungen der Metalle schon an und für sich, andere mit Salmiakdämpfen flüchtig sind, so können dieselben beim Glühen mit überschüssigem Salmiak vollkommen entfernt und so manche Verbindungen derselben, z. B. antimonsaure Alkalien, leicht und rasch analysirt werden. — Der Salmiak findet ferner Anwendung zur Ueberführung verschiedener Salze mit anderweitigen Säuren in Chlormetalle, so z. B. kleinerer Mengen von schwefelsauren Alkalien.

11. Wasserstoffgas.

Bereitung. Man entwickelt dasselbe aus granulirtem Zink mit ver-

dünnter Schwefelsäure. — Völlig rein wird es erhalten, wenn man es zuerst durch eine lange Glasröhre, welche mit Sublimatlösung getränkte Baumwolle enthält, dann durch Kalilauge, endlich durch Schwefelsäurehydrat streichen lässt. Eine solche Reinigung ist jedoch in den meisten Fällen nicht erforderlich, sondern es genügt, das Gas, indem man es durch Schwefelsäure oder durch ein Chlorcalciumrohr leitet, zu trocknen.

Prüfung. Reines Wasserstoffgas ist geruchlos. Es muss mit farbloser, nicht leuchtender Flamme brennen. Die Flamme darf, durch eine hineingehaltene Porzellanschale abgekühlt, auf diese Nichts, als reines (nicht sauer reagirendes) Wasser absetzen.

Anwendung. Das Wasserstoffgas findet ziemlich häufige Anwendung zur Ueberführung von Oxyden, Chloriden, Sulphiden etc. in Metalle.

12. Chlor.

Darstellung s. qual. An. — Man reinigt und trocknet das Chlorgas, indem man es durch eine, concentrirte Schwefelsäure enthaltende, Waschflasche (wohl auch noch durch ein Chlorcalciumrohr) streichen lässt.

Anwendung. Es dient hauptsächlich zur Erzeugung von Chloriden und somit zur Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen; ferner zur Austreibung und indirecten Bestimmung des Broms und Jods.

C. Reagentien zur Maassanalyse.

§. 65.

Unter dieser Rubrik stelle ich die wesentlichsten Präparate zusammen, die bei der Darstellung und Prüfung der zur Maassanalyse erforderlichen Flüssigkeiten gebraucht werden, sofern solche in den Abschnitten A und B noch nicht vorkommen und etwas in Betreff der Darstellung oder Prüfung Erwähnenswerthes darbieten.

1. Reine krystallisirte Oxalsäure.

Die krystallisirte Oxalsäure ist von Fr. Mohr als Grundlage der Alkalimetrie und Acidimetrie in die Maassanalyse eingeführt worden. Sie kann ferner dienen zur Feststellung des Gehaltes einer Auflösung von übermangansaurem Kali, indem 1 Aeq. Uebermangansäure erforderlich ist, um 5 Aeq. Oxalsäure in Kohlensäure überzuführen ($Mn_2O_7 + 2\,SO_3 + 5\,C_2O_3 = 2\,MnO, SO_3 + 10\,CO_2$). Man bedient sich in allen Fällen der krystallisirten reinen Säure, welche die Formel $C_2O_3, HO + 2$ aq., somit das Aequivalent 63 hat.

Man stellt dieselbe dar, indem man gepulverte käufliche Oxalsäure mit lauwarmem destillirtem Wasser in einem Kolben übergiesst und umschüttelt, und zwar in den Verhältnissen, dass noch eine bedeutende Menge Oxalsäure ungelöst bleibt (Mohr). Man filtrirt und lässt krystallisiren. Die auf einem Filter abgetropften Krystalle lässt man, auf Fliesspapier ausgebreitet, an einem staubfreien Orte bei gewöhnlicher Tempe-

ratur vollkommen trocknen, oder presst sie auch wohl mässig zwischen erneuerten Lagen von Fliesspapier, bis die letzten keine Spur von Feuchtigkeit mehr aufnehmen.

Prüfung. Die Oxalsäurekrystalle dürfen nicht im geringsten verwittert sein, sie müssen sich klar in Wasser lösen und dürfen, in einer Platinschale erhitzt, keinen feuerbeständigen und unverbrennlichen Rückstand (kohlensauren Kalk, kohlensaures Kali etc.) hinterlassen. Sollte die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigte Oxalsäure diesen Anforderungen nicht entsprechen, so muss sie ein zweites Mal umkrystallisirt werden.

2. Lackmustinctur.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Thln. Wasser auf dem Wasserbade längere Zeit, filtrirt, theilt die blaue Flüssigkeit in 2 Thle., sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, fügt 1 Thl. starken Weingeist bei und bewahrt die nun fertige Tinctur in einer nicht ganz gefüllten kleinen unverstopften Flasche an einem gegen Staub geschützten Orte auf. In verschlossenen Gläsern würde sich die Tinctur bald entfärben.

Prüfung. Die Lackmustinctur prüft man, indem man etwa 100 CC. Wasser damit deutlich blau färbt, die Lösung in zwei Theile theilt und zum einen ein Minimum einer verdünnten Säure, zum anderen eine Spur Natronlauge setzt. Färbt sich jene Hälfte deutlich roth, diese deutlich blau, so ist die Lackmustinctur gut, das heisst, es waltet darin weder Alkali noch Säure vor.

3. Uebermangansaures Kali.

Bereitung. Man mengt 8 Thle. sehr feines Pulver von möglichst reinem Pyrolusit mit 7 Thln. chlorsaurem Kali, fügt in einem flachen gusseisernen Topfe die ganz concentrirte Lösung von 10 Thln. Kalihydrat (KO, HO) oder 37 Thle. einer Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (d. h. der Lauge, wie man sie zu der Elementaranalyse gebraucht) hinzu, verdampft unter Umrühren zur Trockne, bringt den Rückstand, ehe er feucht geworden, in einen eisernen oder auch hessischen Tiegel und erhitzt unter häufigem Umrühren mit einem Eisenstabe oder eisernen Spatel bei dunkler Rothgluth, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und die ganze Masse schwach glüht. Man hebt jetzt den Tiegel aus dem Feuer und schüttet die bröcklige Masse in einen eisernen Topf. — Hat man das Kalihydrat bereits in festem Zustande, so schmelzt man es mit dem chlorsauren Kali zusammen und trägt dann das Braunsteinpulver ein. — Nachdem die bröcklige Masse zu grobem Pulver zerstossen ist, trägt man sie portionenweise in eine Porzellanschale ein, in welcher 400 Th. Wasser zum Kochen erhitzt worden sind, und setzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers das

Kochen fort, bis die grüne Farbe des mangansauren Kalis unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in die tief violett-rothe des übermangansauren Kalis übergegangen ist. Sollte dies trotz des Umstandes, dass man die Lösung hinlänglich verdünnt gemacht hat, wegen eines allzugrossen Kaliüberschusses nicht rasch genug eintreten, so stumpft man einen Theil des überschüssigen Kalis mit Salpetersäure vorsichtig ab, wodurch die Ueberführung sogleich gelingt.

Man lässt jetzt gut absetzen, giesst die Lösung in ein geeignetes Gefäss ab, wäscht den Niederschlag durch Decantiren wiederholt aus, vereinigt die ursprüngliche Lösung mit den Waschwassern, mischt, lässt nochmals absetzen und giesst endlich die Lösung von dem darin noch in kleiner Menge abgesetzten Niederschlage in die zum Aufbewahren bestimmte Flasche klar ab.

4. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon ($FeO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6$ aq.).

Dieses der Verwitterung und Oxydation nicht unterliegende Doppelsalz ist von Fr. Mohr als Mittel zur Feststellung des Gehaltes der Chamäleonlösung in Vorschlag gebracht worden.

Bereitung. Man nimmt 2 gleiche Theile verdünnter Schwefelsäure; den einen erwärmt man mit einem mässigen Ueberschusse kleiner rostfreier Nägel, bis sich kein oder fast kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, — den anderen neutralisirt man mit kohlensaurem Ammon genau und setzt dann wieder einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Man filtrirt jetzt die Eisenvitriollösung zur Lösung des schwefelsauren Ammons, verdampft, wenn nöthig, ein wenig und lässt krystallisiren. Die harten ganz blass-grünen Krystalle lässt man auf einem Trichter abtropfen, spült sie mit etwas Wasser ab, trocknet sie an der Luft auf Fliesspapier vollständig und hebt sie zum Gebrauche auf.

Das Aequivalent des Salzes (196) ist genau sieben Mal so gross als das des Eisens (28).

5. Reines Jod.

Bereitung. Man reibe käufliches Jod mit $^1/_6$ seines Gewichtes Jodkalium zusammen, trockne die Masse in einem grossen Uhrglase mit abgeschliffenem Rande, erwärme dies auf einem Sandbade oder einer Eisenplatte gelinde und decke, sobald violette Dämpfe entweichen, ein zweites gleichgrosses Uhrglas auf das erste. Man setzt das Erhitzen fort, bis alles Jod sublimirt ist und bringt dies in ein gut schliessendes Glas. Das im käuflichen Jod öfters vorhandene Chlor oder Brom bleibt hierbei an Kalium gebunden mit dem überschüssigen Jodkalium in der Schale zurück.

Prüfung. Das so gereinigte Jod darf, auf einem Uhrglase erhitzt, keinen fixen Rückstand hinterlassen. Sollten übrigens auch Spuren zu-

rückbleiben, so hätte dies nichts zu sagen, da die zur Anwendung bestimmte Jodmenge vor dem Gebrauche nochmals im Kleinen sublimirt wird.

Anwendung. Das reine Jod dient zur Feststellung des Jodgehaltes der zu vielen maassanalytischen Bestimmungen erforderlichen Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung.

6. Jodkalium.

Dasselbe wird billiger käuflich bezogen, als in kleineren Mengen selbst dargestellt. — Von den verschiedenen Methoden der Darstellung empfehle ich zur Bereitung des zu analytischen Zwecken bestimmten Jodkaliums das von Frederking verbesserte Baup'sche Verfahren, weil es sicher ein jodsäurefreies Präparat liefert.

Prüfung. Man trage eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure ein. Reines Jodkalium löst sich darin ruhig und ohne Färbung auf; enthält es aber jodsaures Kali, so färbt sich die Flüssigkeit durch freies Jod braun ($KJ + HO + SO_3 = KO, SO_3 + JH$ und JO_5 und $5\,JH = 5\,HO$ und $6\,J$, welche in der Jodwasserstoffsäure gelöst bleiben). — Die Lösung einer zweiten Probe versetze man mit salpetersaurem Silberoxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, füge Ammonflüssigkeit im Ueberschuss zu, schüttele, filtrire und übersättige das Filtrat mit Salpetersäure. Weisser käsiger Niederschlag zeigt einen Gehalt des Jodkaliums an Chlormetall; Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali wird durch Chlorbaryumlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure erkannt.

Anwendung. Das Jodkalium dient einerseits als Lösungsmittel für Jod bei Darstellung titrirter Jodlösungen, andererseits als Mittel, freies Chlor zu absorbiren. In letzterem Falle setzt jedes Aequivalent Chlor 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches durch Vermittelung des überschüssigen Jodkaliums gelöst bleibt. — Zu diesen Anwendungen muss das Jodkalium frei von jodsaurem und kohlensaurem Kali sein, geringe Spuren von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali sind nicht von Nachtheil.

7. Schweflige Säure.

Bereitung. Man leitet das aus Kupferdrehspänen und englischer Schwefelsäure (§. 46 der 9. Aufl. der qual. Analyse) entwickelte und gewaschene schwefligsaure Gas in Wasser bis zur Sättigung und hebt die Lösung am besten in wohl verstopften Medicingläsern auf, von denen man eins nach dem anderen in Gebrauch nimmt.

Diese concentrirte Lösung dient zur Darstellung der ganz verdünnten Lösung von schwefliger Säure, welche man bei der Bunsen'schen Jodbestimmung gebraucht.

8. Arsenige Säure.

Die im Handel in grossen, aussen porzellanartigen, innen oft noch glasigen Stücken vorkommende arsenige Säure ist in der Regel vollkom-

men rein. Man prüft sie, indem man sie in einem an beiden Enden offenen Glasrohre, durch welches man einen schwachen Luftstrom leitet, mässig erhitzt. Reine arsenige Säure muss sich vollkommen verflüchtigen, auch das Sublimat sich ohne Rückstand aus der Röhre treiben lassen. Bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand, der, im Wasserstoffgasstrom erhitzt, schwarz wird, so enthält die arsenige Säure Antimonoxyd und kann zu analytischen Zwecken nicht dienen.

Die arsenige Säure findet in der Form arsenigsauren Natrons Anwendung zur Bestimmung der unterchlorigen Säure, des freien Chlors, Jods etc.

9. Chlornatrium.

Man bedient sich am besten des völlig reinen Steinsalzes. Es muss sich klar in Wasser lösen, oxalsaures Ammon, phosphorsaures Natron, Chlorbaryum dürfen die Lösung nicht trüben. — Will man sich reines Chlornatrium darstellen, so kann man zweckmässig die Methode von Marguerite wählen, das heisst, man leitet in eine concentrirte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, sammelt die ausgeschiedenen Chlornatriumkryställchen auf einem Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht mit Salzsäure aus und trocknet das Chlornatrium schliesslich in einer Porzellanschale, bis alle anhängende freie Salzsäure entwichen ist. Die Mutterlauge, welche die kleinen Mengen des Gypses, Chlormagnesiums etc. enthält, bringt man bei der nächsten Salzsäurebereitung statt eines entsprechenden Theiles des vorgeschriebenen Wassers mit in die Retorte.

Anwendung. Das Chlornatrium dient als maassanalytisches Fällungsmittel bei Silberbestimmungen und zur Feststellung des Gehaltes der zu Chlorbestimmungen zu verwendenden Silberlösungen.

10. Metallisches Silber.

Chemisch rein ist nur das durch geeignete Reduction reinen Chlorsilbers dargestellte Silber. Das durch Kupfer gefällte sogenannte Kornsilber der Silberscheideanstalten ist nie absolut rein, sondern enthält meist etwa $^1/_{1000}$ Kupfer. Unter dem Namen chemisch reinen Silbers liefern übrigens die Silberscheideanstalten auch solches in Blechform und ist es für den Chemiker am bequemsten, es daher zu beziehen.

Das chemisch reine Silber gebraucht man nur in kleinerer Menge zum Behufe der Darstellung der verdünnten Lösung, welche bei Silberbestimmungen Anwendung findet. Zur Darstellung der zur Chlorbestimmung erforderlichen Silberlösung ist das Kornsilber der Münzen vollständig geeignet, indem der Gehalt dieser Lösung immer am besten erst nach der Bereitung mit Hülfe reinen Chlornatriums festgestellt wird.

D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

§. 66.

1. Kupferoxyd.

Bereitung. Man rührt in einer Porzellanschale reinen Kupferhammerschlag mit reiner Salpetersäure zu einem dicken Brei an, erwärmt, nach vorübergegangenem Aufbrausen, auf dem Sandbade gelinde und lässt auf demselben völlig eintrocknen. Man nimmt alsdann das erhaltene grüne basische Salz heraus und erhitzt es in einem hessischen Tiegel bei mässiger Rothglühhitze, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entweichen, wovon man sich schon durch den Geruch, genauer aber auf die Art überzeugt, dass man eine herausgenommene Probe in einem mit dem Finger verschlossenen Probecylinder zum Glühen erhitzt und dann der Länge nach hindurchsieht. — Die gleichmässigere Zersetzung des im Tiegel befindlichen Salzes wird befördert, wenn man dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem heissen Glasstabe umrührt. — Nachdem der Tiegel halb erkaltet ist, führt man das zusammengebackene Oxyd in ein mässig feines Pulver über, indem man es in einem Messing- oder Porzellanmörser zerreibt und durch ein Blechsieb schlägt, und bewahrt es in einem wohl verschlossenen Glase zum Gebrauche auf. Es ist zu empfehlen, einen kleinen Theil des Oxyds im Tiegel zu lassen und denselben von Neuem einer heftigen Hitze auszusetzen. Man hebt diesen zusammengesinterten Theil besonders auf. Er wird nicht fein zerrieben, sondern nur zu kleinen Stückchen zerklopft.

Prüfung. Das Kupferoxyd muss ein dichtes, schweres, tief schwarzes, sandig anzufühlendes Pulver darstellen, beim Glühen keine Untersalpetersäure oder (durch eingemengte Kohlentheilchen oder Staub bedingt) Kohlensäure liefern und an Wasser Nichts abgeben. — Das heftig geglühte Oxyd sei hart und grauschwarz.

Anwendung. Das Kupferoxyd dient zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen. Es wird dabei, indem es je nach den Umständen seinen Sauerstoff theilweise oder ganz verliert, zu Oxydul oder Metall reducirt. Das heftig geglühte ist bei Analysen von flüchtigen Flüssigkeiten von grossem Nutzen.

NB. Das gebrauchte Kupferoxyd wird wieder brauchbar gemacht, indem man es von Neuem mit Salpetersäure oxydirt etc. Enthält es alkalische Salze, so digerirt man es zuvor mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure und wäscht es alsdann mit Wasser aus.

2. Chromsaures Bleioxyd.

Bereitung. Man fällt eine, mit Essigsäure ein wenig sauer gemachte klar filtrirte Lösung von Bleizucker mit saurem chromsauren Kali, so dass dieses gelinde vorwaltet, wäscht den Niederschlag durch Decantation, zuletzt auf einem leinenen Seihetuche vollständig aus, trocknet ihn, füllt ihn in einen hessischen Tiegel und erhitzt diesen zum lebhaften Glühen, bis die Masse geschmolzen ist. Man giesst dieselbe auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, zerstösst, zerreibt, siebt durch ein feines Blechsieb und hebt das ziemlich feine Pulver zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das chromsaure Bleioxyd stellt ein schmutzig gelbbraunes, schweres Pulver dar. Es darf beim Glühen keine Kohlensäure entwickeln (sonst enthält es organische Materien, Staub etc. beigemischt), an Wasser darf es Nichts abgeben.

Anwendung. Das chromsaure Bleioxyd dient, ebenso wie das Kupferoxyd, zur Verbrennung organischer Substanzen. Es geht dabei in Chromoxyd und basisch chromsaures Bleioxyd über. Dieselbe Zersetzung erleidet es unter Entwickelung von Sauerstoffgas, wenn es für sich über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Der Umstand, dass das chromsaure Bleioxyd in der Glühhitze schmilzt, bedingt, dass es bei schwer verbrennlichen Substanzen als Oxydationsmittel dem Kupferoxyde vorzuziehen ist.

NB. Einmal gebrauchtes chromsaures Bleioxyd lässt sich ohne Anstand zum zweiten Male anwenden. Man schmelzt es zu diesem Behufe (wenn nöthig, nach vorhergegangenem Auswaschen) von Neuem und verfährt wie oben.

3. Chlorsaures Kali.

Das käufliche ist hinlänglich rein. Man erhitzt es in einem Platin- oder Porzellanschälchen bis eben zum vollständigen Schmelzen, giesst die geschmolzene Masse auf einen Porzellanscherben aus, zerschlägt sie noch heiss in kleine Stückchen und bewahrt diese in einem wohlverschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das chlorsaure Kali dient, da es in der Hitze seinen gesammten Sauerstoff abgiebt, zur vollständigen Oxydation schwer verbrennlicher organischer Körper. Wie es zu diesem Behufe angewendet wird, siehe unten.

4. Sauerstoffgas.

Bereitung. Man zerreibt 100 Grm. chlorsaures Kali mit 0,1 Grm. fein gepulvertem Eisenoxyd (aber nicht mit mehr), bringt das Gemenge in eine untubulirte Retorte, welche davon höchstens zur Hälfte angefüllt werden darf und erhitzt dieselbe mittelst eines Kohlenfeuers anfangs ge-

linde, allmälig stärker. Sobald das Salz zu schmelzen anfängt, schwenkt man die Retorte ein wenig um, damit der Inhalt sich gleichmässig erwärmt. Die Entwickelung des Sauerstoffs beginnt bald und geht (bei obigem Verhältnisse zwischen Eisenoxyd und chlorsaurem Kali) rasch, aber nicht stürmisch von Statten.

Sobald die Luft der Retorte ausgetrieben ist, verbindet man die mittelst eines gut schliessenden Korkes im Hals der Retorte befestigte nicht zu enge Glasröhre mit dem bereits in die untere Oeffnung des Gasometers eingeschobenen Kautschukschlauch, neben dem Spielraum genug vorhanden sein muss, um dem verdrängten Wasser ungehinderten Ausfluss zu gewähren. Das Erhitzen der Retorte setzt man fort, bis die Gasentwickelung auch bei beginnendem Glühen ganz oder fast ganz beendigt ist. Es ist zweckmässig, die Retorte bis zur halben Höhe des Bauches mit wiederholt aufzutragendem dünnem Lehmbrei zu beschlagen. Dem zum Anrühren des Lehms bestimmten Wasser setzt man ein wenig kohlensaures Natron oder Borax zu.

100 Grm. chlorsaures Kali liefern etwa 27 Liter Sauerstoffgas.

Das so erhaltene Sauerstoffgas ist feucht und kann Spuren von kohlensaurem Gas, auch von Chlorgas enthalten. Letzteres enthält es in ziemlicher Menge, wenn man zur Darstellung ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit relativ viel Braunstein verwendet. Von diesen Verunreinigungen muss es befreit und vollkommen getrocknet werden, ehe man es zur Elementaranalyse verwenden kann.

Man leitet es daher aus dem Gasometer zunächst durch einen mit Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht gefüllten Liebig'schen Kugelapparat, sodann durch ein Uförmiges mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthaltendes Rohr, ferner durch mehrere mit Kalihydrat gefüllte Röhren, zuletzt noch durch ein Chlorcalcium enthaltendes Rohr.

Prüfung. Das Sauerstoffgas muss, gegen einen glimmenden Span ausströmend, diesen sofort entzünden. Es darf weder Kalkwasser noch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd trüben, wenn man es durch diese Flüssigkeiten leitet.

5. Natron-Kalk.

Bereitung. Man stellt sich zuerst auf die in der Anl. zur qual. Anal. angegebene Art aus käuflichem krystallisirtem kohlensaurem Natron Natronlauge dar, ermittelt ihr specif. Gewicht, löscht mit einer gewogenen Quantität besten kaustischen Kalk und zwar eine solche Menge, dass auf 1 Theil in der verbrauchten Lauge enthaltenen Natronhydrats 2 Theile wasserfreier Aetzkalk kommen, verdampft in einem eisernen Gefässe zur Trockne, erhitzt den Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel, erhält einige Zeit im schwachen Glühen, verwandelt die noch warme Masse durch Stossen und Durchschlagen durch ein Blechsieb in ein mässig feines Pulver und hebt dies in einem wohlverschlossenen Glase auf.

Prüfung. Der Natron-Kalk darf, mit überschüssiger Salzsäure übergossen, nicht zu sehr brausen, und namentlich, mit reinem Zucker gemischt und zum Glühen erhitzt, kein Ammoniak entwickeln.

Anwendung. Er dient zur Analyse der stickstoffhaltigen organischen Körper. Die Theorie der Einwirkung auf dieselben wird unten erklärt werden.

6. Doppelt-kohlensaures Natron.

Bei einer Methode der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper dient das doppelt-kohlensaure Natron zur Entwickelung der Kohlensäure, mittelst welcher die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre ausgetrieben wird. Das käufliche ist hierzu vollkommen gut. Man sorge, dass es hinlänglich trocken sei.

7. Metallisches Kupfer.

Es dient bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper zur Reduction etwa gebildeten Stickoxydgases.

Man wendet dasselbe entweder in der Form von Drehspänen, in der dichter Drahtspiralen oder in der kleiner aus dünnem Kupferblech dargestellter Rollen an. — Den Spiralen oder Rollen giebt man eine Länge von 7 bis 10 Cm. und macht sie so dick, dass sie sich eben in die Verbrennungsröhre einschieben lassen. — Um das metallische Kupfer vollkommen frei von Staub, Oxydüberzug und dergl. zu erhalten, glüht man es zuerst an der Luft in einem Tiegel, bis seine Oberfläche oxydirt ist, füllt es alsdann in eine Glas- oder Porzellanröhre, leitet einen ununterbrochenen Strom von trocknem Wasserstoffgas darüber und erhitzt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Entwickelungsapparat und der Röhre vertrieben ist, diese ihrer ganzen Länge nach zum Glühen. Erhitzt man früher, so explodirt der Apparat, je nach Umständen, ganz oder theilweise.

8. Kali.

a. Kalilauge.

Man bereitet sich nach der in der Anl. zur qual. Anal. für Natronlauge angegebenen Weise aus gereinigter Pottasche mit Hülfe von Kalkbrei Kalilauge (auf 1 Thl. Pottasche nimmt man 12 Thle. Wasser, — Kalk sind etwa $^2/_3$ Thle. erforderlich; derselbe wird mit seiner dreifachen Menge warmen Wassers zum Brei gelöscht), dampft die klar decantirte bis zu einem specifischen Gewichte von 1,27 bei raschem Feuer in einem eisernen Kessel ab, giesst sie noch etwas warm in eine Flasche, lässt sie bei gutem Verschluss derselben völlig absetzen, zieht die klare Lösung von dem Bodensatze ab und hebt sie zum Gebrauche auf.

b. Kalihydrat (gewöhnliches).

Man bedient sich am einfachsten des in Form von Stängelchen vorkommenden käuflichen Kalihydrates. — Will man dasselbe selbst bereiten, so dampft man die sub a. genannte Lauge in einem silbernen Kesselchen bei starkem Feuer ein, bis das zurückbleibende, ölig fliessende Hydrat als Ganzes in weissen Nebeln zu verdampfen anfängt, giesst die geschmolzene Masse auf eine reine Eisenplatte aus, zerschlägt sie in Stückchen und hebt diese in wohlverschlossenem Glase zum Gebrauche auf.

c. Kalihydrat (mit Alkohol gereinigtes) s. qual. Anal. §. 30. b.

Anwendung. Die Kalilauge dient zur Absorption und somit zur Gewichtsbestimmung der Kohlensäure. In manchen Fällen wird ausser dem mit Kalilauge gefüllten Apparate noch ein mit Kalihydrat angefülltes Rohr zu Hülfe genommen. Des mit Alkohol gereinigten Kalihydrates, welches vollkommen frei von schwefelsaurem Kali ist, bedient man sich bei Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

9. Chlorcalcium.

a. Rohes geschmolzenes.

Bereitung. Man digerirt den bei der Darstellung des Ammoniaks erhaltenen, aus Chlorcalcium und Kalk bestehenden Rückstand mit warmem Wasser, filtrirt, neutralisirt die alkalische Lösung mit Salzsäure genau, verdampft sie in einem eisernen Kessel zur Trockne, schmilzt den Rückstand in einem hessischen Tiegel, giesst die geschmolzene Masse aus, zerschlägt dieselbe und bewahrt sie in gut schliessenden Gläsern.

b. Gereinigtes abgedampftes.

Bereitung. Man löst das in a. beschriebene rohe Chlorcalcium in Kalkwasser, filtrirt die Lösung, sättigt sie mit ein paar Tropfen Salzsäure, verdampft sie in einer Porzellanschale zur Trockne und setzt den Rückstand einige Stunden lang im Sandbade einer ziemlich starken Hitze (von etwa 200°) aus. Die weisse poröse Masse, welche man auf diese Art erhält, ist $Ca\,Cl + 2\,aq$. —

Anwendung. Das rohe geschmolzene Chlorcalcium dient zum Trocknen feuchter Gase, das gereinigte wendet man bei der Elementaranalyse zur Absorption und Bestimmung des aus dem Wasserstoff entstandenen Wassers an. Seine Lösung darf nicht alkalisch reagiren.

10. Saures chromsaures Kali.

Man reinigt das käufliche durch wiederholtes Umkrystallisiren, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum einen Niederschlag giebt, der sich in reiner Salzsäure vollkommen klar löst.

Eines solchen vollkommen schwefelsäurefreien Präparates bedarf man namentlich, wenn das Salz zur Oxydation organischer Körper zum Behufe der Bestimmung ihres Schwefelgehaltes dienen soll. Zu anderen Zwecken, z. B. zur Bestimmung des Kohlenstoffes organischer Körper durch Erhitzen derselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure kann man sich des einmal umkrystallisirten Salzes bedienen.

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper,

welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

§. 67.

So wie qualitative Analysen nicht unternommen werden können, ehe man das Verhalten der Körper zu den Reagentien kennt, so können quantitative Analysen nicht mit Erfolg ausgeführt werden, wenn man nicht mit den Verbindungen genau bekannt ist, in welche man die einzelnen Bestandtheile bringen will, um sie von anderen zu trennen und ihrem Gewichte nach zu bestimmen. Eine solche genaue Bekanntschaft erfordert aber, dass man erstens die Eigenschaften und zweitens die Zusammensetzung der Verbindungen kennt. Unter den Eigenschaften sind besonders ins Auge zu fassen: Das Verhalten zu Lösungsmitteln, das Verhalten an der Luft und das Verhalten beim Glühen. — Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass eine Verbindung sich um so besser zur Gewichtsbestimmung eignet, je unlöslicher sie ist und je weniger sie sich an der Luft oder in höherer Temperatur verändert. —

Die Zusammensetzung eines Körpers wird entweder in Procenten oder in stöchiometrischen Formeln ausgedrückt; die letzteren machen es möglich, die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Verbindungen auf eine leichte Weise im Gedächtnisse zu behalten. Im folgenden Abschnitte ist die Zusammensetzung in der ersten Columne in Zeichen, in der zweiten in Aequivalenten (O = 100), in der dritten in Aequivalenten (H = 1), in der vierten in Procenten angegeben. — Eine Verbindung eignet sich in Betracht ihrer Zusammensetzung um so besser zur Gewichtsbestimmung eines Körpers, je geringer die relative Menge des zu bestimmenden Körpers in der Verbindung ist, weil alsdann jeder Operationsfehler, jeder Verlust, jede Ungenauigkeit beim Wägen sich auf

eine grössere Masse vertheilt, und so der auf den zu bestimmenden Bestandtheil fallende Fehler um so geringer wird. Es eignet sich also, abgesehen von allen sonstigen Verhältnissen, Platinsalmiak besser zur Bestimmung des Stickstoffs als Salmiak, weil in 100 Theilen des ersteren nur 6,27, in 100 Theilen Salmiak aber 26,2 Theile Stickstoff enthalten sind.

Denken wir uns eine stickstoffhaltige Substanz. Wir analysiren sie und bekommen bei absolut genauer Arbeit aus 0,300 Grm. 1,000 Grm. Platinsalmiak. — 100 Platinsalmiak enthalten 6,27 Theile Stickstoff, 1,000 demnach 0,0627 Theile. Diese sind geliefert von 0,300 Substanz, also enthalten 100 Theile derselben 20,90 Stickstoff.

Wir analysiren jetzt die Verbindung noch einmal und führen den Stickstoff in die Form von Salmiak über. Bei absolut genauer Arbeit erhalten wir von 0,300 Substanz 0,2394 Salmiak, entsprechend 0,0627 Stickstoff oder 20,90 Procent. — Nehmen wir jetzt an, wir hätten bei jeder der beiden Operationen einen Verlust von 10 Milligrammen gehabt, so werden wir im ersten Falle nicht 1,000, sondern 0,990 Platinsalmiak bekommen = 0,062073 Stickstoff. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Substanz zu 20,69. Der Verlust beträgt sonach 20,90 weniger 20,69 = 0,21. Anstatt der oben angeführten 0,2394 Salmiak werden wir nach unserer Annahme nunmehr nur 0,2294 bekommen, entsprechend 0,0601 Stickstoff. Hieraus ergiebt sich als Procentgehalt der Substanz 20,03 und sonach als Verlust 0,87.

Der gleiche Fehler verursacht also in Bezug auf den Stickstoffgehalt im einen Fall einen Verlust von $^{21}/_{100}$, im anderen aber von $^{87}/_{100}$ Procent.

Nachdem wir so allgemeinhin die Erfordernisse besprochen haben, welche eine Verbindung haben muss, wenn sie sich zur Gewichtsbestimmung eignen soll, gehen wir zu den betreffenden Verbindungen der einzelnen Körper über, führen aber, wie natürlich, nicht alle und jede an, die möglicher Weise zur Gewichtsbestimmung dienen könnten, sondern nur diejenigen, welche dazu die geeignetsten sind und die sonach in der Praxis allein in Anwendung kommen. — Der Natur der Sache nach werden die Verbindungen bei der Beschreibung der äusseren Form besonders in dem Zustande ins Auge gefasst, in welchem man sie bei der Analyse erhält. Bei Aufzählung der Eigenschaften wird auf die zu unserem besonderen Zwecke wissenswürdigen und wichtigen ausschliessliche Rücksicht genommen.

A. Die Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Basen der ersten Gruppe.

§. 68.

1. Kali.

Die Verbindungen, in welchen das Kali am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, Chlorkalium, Kaliumplatinchlorid.

a. Das *schwefelsaure Kali*, welches bei ungestörter Krystallisation meistens kleine, harte, geschoben vierseitige Prismen, oder auch doppelt sechsseitige Pyramiden bildet, erhält man bei der Analyse als weisse Salzmasse. — Es löst sich etwas schwer in Wasser (1 Thl. erfordert 10 Thle. von 12° C.), von reinem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Schwefelsäure enthaltendem leichter aufgenommen (Vers. Nr. 6). Pflanzenfarben verändert es nicht, an der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle unter Ausgabe von ein wenig (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. Waren sie lange getrocknet worden, so ist die Decrepitation weniger heftig. In starker Glühhitze schmilzt das Salz ohne zu verdampfen und ohne Zerlegung. — Beim Glühen mit Salmiak geht das schwefelsaure Kali unter Aufschäumen in Chlorkalium über und zwar bei mehrmaliger Wiederholung vollständig (H. Rose).

Zusammensetzung:

KO ..	588,86 ..	47,11 ..	54,08
SO_3 ..	500,00 ..	40,00 ..	45,92
	1088,86 ..	87,11 ..	100,00

Das saure schwefelsaure Kali ($KO, SO_3 + HO, SO_3$), welches man stets erhält, wenn neutrales mit freier Schwefelsäure zur Trockne verdampft wird, ist in Wasser leicht löslich und schon in gelinder Hitze schmelzbar; es verliert beim Glühen die Hälfte seiner Schwefelsäure nebst dem basischen Wasser, jedoch schwierig, und erst bei andauerndem und sehr heftigem Glühen vollständig. Wird es aber in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon erhitzt (welche man auf die Weise leicht herstellt, dass man wiederholt in den schwach glühenden Tiegel, in welchem sich das doppeltschwefelsaure Kali befindet, Stückchen rei-

nes kohlensaures Ammon wirft und den Deckel auflegt), so geht das saure Salz leicht und schnell in das neutrale über. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothglühhitze völlig starr und fest geworden, so ist die Umwandlung beendigt.

b. Das *salpetersaure Kali* krystallisirt gewöhnlich in langen, gestreiften Prismen. Bei der Analyse erhält man es als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es so gut wie nicht, in Weingeist schwer löslich. — Es verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich. — Beim Erhitzen schmilzt es noch weit unter der Rothglühhitze ohne Veränderung und Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen geht es unter Ausgeben von Sauerstoff in salpetrigsaures Kali und bei sehr heftigem Glühen unter Entwickelung von Sauerstoff- und Stickgas in kaustisches Kali über. Beim Glühen mit Salmiak geht es leicht und vollständig in Chlorkalium über. Mit überschüssiger Oxalsäure wiederholt abgedampft, geht es vollständig in oxalsaures Kali über.

Zusammensetzung:

KO ..	588,86 ..	47,11 ..	46,59
NO_5..	675,06 ..	54,00 ..	53,41
	1263,92 ..	101,11 ..	100,00

c. Das *Chlorkalium* krystallisirt in, oft säulenförmig verlängerten, Würfeln, selten in Octaëdern, bei der Analyse erhält man es entweder in der ersten Form oder als krystallinische Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure. In absolutem Alkohol ist es kaum, in Weingeist ziemlich schwer löslich. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistert es (wenn es nicht lange getrocknet worden) unter Ausgabe von etwas (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. In dunkler Rothglühhitze schmilzt es ohne Veränderung und Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und zwar um so schwieriger, je vollständiger die Luft abgehalten ist. — (Vers. Nr. 7.) Mit überschüssiger Oxalsäurelösung wiederholt abgedampft, geht es in oxalsaures Kali über.

Zusammensetzung:

K ..	488,86 ..	39,11 ..	52,44
Cl ..	443,28 ..	35,46 ..	47,56
	932,14 ..	74,57 ..	100,00

d. Das *Kaliumplatinchlorid* stellt entweder kleine röthlich gelbe Octaëder oder ein citrongelbes Pulver dar. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. In absolutem Alkohol ist es kaum, in wässrigem Weingeist schwer löslich. 1 Thl. bedarf 12083 Thle. ab-

soluten Alkohols, 3775 Thle. Spiritus von 76 Proc. — 1053 Thle. von 55 Proc. (Vers. Nr. 8 a.). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt die Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 8 b.). In kaustischem Kali löst es sich vollständig zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft und bei 100°C. ist es unveränderlich. Bei heftigem Glühen entweicht alles an Platin gebunden gewesene Chlor, metallisches Platin und Chlorkalium bleiben zurück; aber selbst nach langem Schmelzen bleibt etwas Kaliumplatinchlorid unzersetzt. — Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure erfolgt die Zersetzung leicht und vollständig. — Nach Andrews enthält das Kaliumplatinchlorid, selbst bei einer 100° C. bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet, noch 0,0055 seines Gewichtes an Wasser.

Zusammensetzung:

K	488,86	39,11	16,00
Pt	1236,75	98,94	40,48
3Cl	1329,84	106,38	43,52
	3055,45	244,43	100,00
KCl	932,14	74,57	30,51
$PtCl_2$	2123,31	169,86	69,49
	3055,45	244,43	100,00

§. 69.

2. Natron.

Das Natron wird in der Regel gewogen als: Schwefelsaures Natron, salpetersaures Natron, Chlornatrium oder kohlensaures Natron. Von Kali getrennt wird es namentlich als Natriumplatinchlorid.

a. Das wasserfreie neutrale *schwefelsaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, etwas mehr bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, leichter in wässrigem Weingeist (Vers. Nr. 9). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An feuchter Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 10). Bei gelinder Hitze verändert es sich nicht, bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung oder Gewichtsverlust. — Mit Salmiak geglüht, verhält es sich wie schwefelsaures Kali.

Zusammensetzung:

NaO	387,44	31	43,66
SO_3	500,00	40	56,34
	887,44	71	100,00

Das saure schwefelsaure Natron ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$), wel-

ches man stets erhält, wenn neutrales mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wird, schmilzt schon bei gelinder Hitze. Es kann nach der beim sauren schwefelsauren Kali angeführten Methode leicht in neutrales Salz verwandelt werden.

b. Das *salpetersaure Natron* krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern. Bei der Analyse erhält man es meistens als formlose Salzmasse. — Es löst sich leicht in Wasser, von absolutem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Weingeist kaum aufgenommen. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unter gewöhnlichen Umständen unveränderlich, an sehr feuchter zieht es Wasser an. Es schmilzt, weit unter der Rothglühhitze, ohne Zerlegung, bei höherer Temperatur wird es wie das salpetersaure Kali (§. 68 b) zerlegt (vergl. Vers. Nr. 11). Mit Salmiak geglüht und mit Oxalsäurelösung abgedampft, verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz.

Zusammensetzung:

NaO	387,44	31	36,47
NO_5	675,06	54	63,53
	1062,50	85	100,00

c. Das *Chlornatrium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Bei Analysen bekommt man es häufig als formlose Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure; von absolutem Alkohol wird es kaum, von Weingeist schwer gelöst; 100 Thle. Weingeist von 75 Proc. lösen bei 15° C. 0,7 Thle. (Wagner). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An der etwas feuchten Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 12). Beim Erhitzen decrepitirt es, wenn es nicht lange getrocknet worden, unter Ausgabe von etwas, mechanisch eingeschlossen gewesenem, Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung, in der Weissglühhitze (in offenen Gefässen schon in heller Rothglühhitze) verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen (vergl. Vers. Nr. 13). Beim Abdampfen und Glühen mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz.

Zusammensetzung:

Na	287,44	23,00	39,34
Cl	443,28	35,46	60,66
	730,72	58,46	100,00

d. Das wasserfreie *kohlensaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässrigem Ammon (Margueritte). Von Alkohol wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht es sehr langsam Wasser an. Bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung und ohne sich zu verflüchtigen.

Zusammensetzung:

NaO	387,44	31	58,49
CO_2	275,00	22	41,51
	662,44	53	100,00

e. Das *Natriumplatinchlorid* krystallisirt mit 6 Aeq. Wasser ($NaCl$, $PtCl_2 + 6$ aq.) in hellgelben, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche sich sowohl in Wasser, als auch in Weingeist leicht lösen.

§. 70.

3. Ammon.

Die Verbindungen, in welchen das Ammon am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Chlorammonium und Ammoniumplatinchlorid.

Unter gewissen Umständen wird es auch aus dem Volum des daraus abgeschiedenen Stickgases und häufig durch Sättigen des in Freiheit gesetzten Ammoniaks mit titrirter Säure bestimmt.

a. Das *Chlorammonium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern oder, und zwar am häufigsten, in federartigen Krystallen. Bei der Analyse erhält man es stets als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser, in Weingeist ist es schwer löslich. Es verändert Pflanzenfarben nicht und ist luftbeständig. Dampft man eine Salmiaklösung im Wasserbade ab, so verliert sie ein wenig Ammoniak und wird schwach sauer. Der Gewichtsverlust, welcher dadurch entsteht, ist sehr unbedeutend (vergl. Vers. Nr. 14). Bei 100° C. verliert der Salmiak nichts oder wenigstens fast nichts an seinem Gewichte (vergl. dieselbe Nr.). Bei höherer Temperatur verdampft er leicht und ohne Zerlegung.

Zusammensetzung:

NH_4	225,06	18,00	33,67
Cl	443,28	35,46	66,33
	668,34	53,46	100,00

NH_3	212,56	17,00	31,80
ClH	455,78	36,46	68,20
	668,34	53,46	100,00

b. Das *Ammoniumplatinchlorid* stellt entweder ein schweres citronengelbes Pulver dar, oder es bildet hochgelb gefärbte, kleine, harte, octaëdrische Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Von absolutem Alkohol erfordert es 26535 Thle., von 76procentigem Weingeist 1406 Thle., von 55procentigem 665 Thle. zur Lösung. Gegenwart von freier Säure befördert seine Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 15). An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Beim Glühen entweicht Chlor und Chlorammonium, das Platin bleibt

metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm) zurück. Erhitzt man jedoch irgendwie rasch, so werden Platintheilchen von den Dämpfen fortgeführt und verplatiniren den Deckel des Tiegels, in dem man erhitzt.

Zusammensetzung:

NH_4 . . .	225,06 . .	18,00 . .	8,06
Pt	1236,75 . .	98,94 . .	44,30
3 Cl	1329,84 . .	106,38 . .	47,64
	2791,65 . .	223,32 . .	100,00
NH_4Cl .	668,34 . .	53,46 . .	23,94
$PtCl_2$ . .	2123,31 . .	169,86 . .	76,06
	2791,65 . .	223,32 . .	100,00
NH_3 . . .	212,56 . .	17,00 . .	7,61
ClH . . .	455,78 . .	36,46 . .	16,33
$PtCl_2$. . .	2123,31 . .	169,86 . .	76,06
	2791,65 . .	223,32 . .	100,00
N	175,06 . .	14,00 . .	6,27
H_4	50,00 . .	4,00 . .	1,79
Cl_3.	1329,84 . .	106,38 . .	47,64
Pt	1236,75 . .	98,94 . .	44,30
	2791,65 . .	223,32 . .	100,00

c. Das *Stickgas* ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses, mit Luft ohne Färbung mischbares, gegen Pflanzenfarben indifferentes Gas von 0,96743 specif. Gewicht (Luft = 1). — 1 Liter (1 Cubikdecimeter) Gas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck 1,25107 Grm. In Wasser ist es schwer löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° und 0,76 Druck, 0,02035, bei 10° C. 0,01607, bei 15° C. 0,01478 Volumina Stickgas (Bunsen).

Basen der zweiten Gruppe.

§. 71.

1. Baryt.

Die Formen, welche wir, als zur Bestimmung des Baryts dienlich, kennen lernen müssen, sind:

Schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum.

a. Der *schwefelsaure Baryt* stellt, künstlich erzeugt, ein feines, weisses Pulver dar. Es lässt sich, frisch gefällt, nicht leicht klar abfiltriren, namentlich wenn die Fällung kalt geschah und die Lösung weder Salzsäure noch Salmiak enthält. In heissem und kaltem Wasser löst sich der schwefelsaure Baryt nicht. Er reisst beim Niederfallen leicht andere Substanzen, welche in den Lösungen enthalten sind, aus denen er sich ausscheidet, mit nieder, namentlich salpetersauren Baryt, Chlorbaryum, Eisenoxyd etc. Dieselben lassen sich meist erst nach dem Glühen durch Auswaschen mit geeigneten Lösungsmitteln vollständig entfernen. Selbst wenn man eine Chlorbaryumlösung mit überschüssiger Schwefelsäure fällt, enthält der Niederschlag Spuren von Chlorbaryum, die sich demselben selbst mit siedendem Wasser nicht entziehen lassen, die aber von Salpetersäure aufgenommen werden (Siegle). Kalte verdünnte Säuren lösen zwar geringe, aber doch merkliche Mengen von schwefelsaurem Baryt, so z. B. 1000 Thle. Salpetersäure von 1,032 specif. Gew. 0,062 Thle. BaO, SO_3; kalte concentrirte Säuren lösen bedeutend mehr, so 1000 Thle. Salpetersäure von 1,167 specif. Gew. 2 Thle. BaO, SO_3 (Calvert), — auch kochende Salzsäure löst merklich, so nahmen 230 CC. Salzsäure von 1,02 specif. Gew. mit 0,679 Grm. schwefelsaurem Baryt $^1/_4$ Stunde siedend 0,048 Grm. auf. Von den Säuren am wenigsten lösend wirkt die Essigsäure; so lösten 80 CC. derselben von 1,02 specif. Gew. $^1/_4$ Stunde mit 0,4 Grm. BaO, SO_3 siedend 0,002 Grm. (Siegle). Selbst verschiedene Salze erhöhen die Löslichkeit des schwefelsauren Barytes, namentlich habe ich dies bei Chlormagnesium beobachtet. An der Luft, bei 100° und in der Glühhitze ist er völlig unveränderlich. Beim Glühen mit Kohle geht er in Schwefelbaryum über. Diese Reduction erfolgt jedoch nur bei Abschluss der Luft, nicht aber, wenn derselben freier Zutritt gestattet ist. Mit Salmiak geglüht, wird derselbe unvollständig zersetzt. Kalte Lösungen von doppeltkohlensauren Alkalien oder von kohlensaurem Ammon zersetzen den schwefelsauren Baryt nicht, kalte Lösungen einfach-kohlensaurer fixer Alkalien wenig, kochende bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig (H. Rose). Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt er sich leicht.

Zusammensetzung:

BaO	957,32	76,59	65,69
SO_3	500,00	40,00	34,31
	1457,32	116,59	100,00

b. Der *kohlensaure Baryt* stellt, künstlich erhalten, ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 14137 Theilen kalten und 15421 kochenden Wassers (Vers. Nr. 16), ungleich leichter in Lösungen von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammon. Aus den durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er jedoch (aber nicht vollständig) wieder niedergeschlagen durch kaustisches Ammon. Wasser, welches freie Kohlen-

säure enthält, löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. In Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, ist er fast absolut unlöslich. 1 Theil erfordert etwa (vergl. Vers. Nr. 17) 141000 Theile. Seine Lösung in Wasser reagirt ganz schwach alkalisch. An der Luft und beim Rothglühen ist er unveränderlich. Im heftigsten Gebläsefeuer verliert er langsam alle Kohlensäure, es geschieht dies leichter beim Einwirken von Wasserdämpfen. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Baryt, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

BaO	957,32	76,59	77,69
CO_2	275,00	22,00	22,31
	1232,32	98,59	100,00

c. Das *Kieselfluorbaryum* stellt kleine, harte und farblose Krystalle, oder (in der Regel) ein krystallinisches Pulver dar. Es löst sich in 3800 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser auf (Vers. Nr. 18). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt seine Löslichkeit beträchtlich (Vers. Nr. 19). In Weingeist ist es fast ganz unlöslich. An der Luft und bei 100° ist es unveränderlich, beim Glühen zerfällt es in Fluorsiliciumgas, welches entweicht und in Fluorbaryum, welches zurückbleibt.

Zusammensetzung:

BaFl	1094,82	87,59	62,39
$SiFl_2$	660,18	52,81	37,61
	1755,00	140,40	100,00
Ba	857,32	68,59	48,85
Si	185,18	14,81	10,55
Fl_3	712,50	57,00	40,60
	1755,00	140,40	100,00

§. 72.

2. Strontian.

Der Strontian wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Strontian bestimmt.

a. Der künstlich erhaltene *schwefelsaure Strontian* stellt ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 6895 Theilen kalten und 9638 Theilen kochenden Wassers (Vers. Nr. 20), in Wasser, welches Schwefelsäure enthält, ist er weniger löslich und bedarf etwa 11000 bis 12000 Theile (Vers. Nr. 21), von kalter Salzsäure von 8,5 Proc. bedarf er 474 Thle., von kalter Salpetersäure von 4,8 Proc. 432 Thle., von kalter Essigsäure von 15,6 Proc. $\bar{A}$,HO dagegen 7843 Thle. (Vers. Nr. 22). Er löst sich in Kochsalzlösung, wird aber daraus durch Schwefelsäure wieder gefällt. In absolutem Alkohol, wie auch in wässerigem Weingeist ist er fast völlig unlöslich. Pflanzenfarben verändert er nicht. An der Luft und bei Rothglühhitze ist er unveränderlich, in heftig-

ster Glühhitze ohne Zerlegung schmelzbar. Beim Glühen mit Kohle bei abgehaltener Luft geht er in Schwefelstrontium über. Die Lösungen des einfach- und doppelt-kohlensauren Kalis, Natrons und Ammons zerlegen schon bei gewöhnlicher Temperatur den schwefelsauren Strontian vollständig, auch wenn bedeutende Mengen schwefelsaurer Alkalien zugegen sind (H. Rose). Kochen beschleunigt die Zersetzung.

Zusammensetzung:

SrO	645,93	51,67	56,37
SO_3	500,00	40,00	43,63
	1145,93	91,67	100,00

b. Der *kohlensaure Strontian* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, zartes, lockeres Pulver dar. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 18045 Theilen Wasser (Versuch Nr. 23), Gegenwart von Ammon vermindert seine Löslichkeit (Vers. Nr. 24). In Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammon löst er sich ziemlich leicht, er wird aber aus diesen Lösungen durch Ammon und kohlensaures Ammon wieder gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. Er reagirt sehr schwach alkalisch.

An der Luft und in Rothglühhitze ist er unschmelzbar, in heftigster Hitze schmilzt er und verliert allmählich seine Kohlensäure. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Strontian, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

SrO	645,93	51,67	70,14
CO_2	275,00	22,00	29,86
	920,93	73,67	100,00

§. 73.

3. Kalk.

Der Kalk wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Kalk gewogen. Um ihn in letztere Form zu bringen, wird er in der Regel als oxalsaurer Kalk gefällt.

a. Der wasserfreie *schwefelsaure Kalk* erscheint, künstlich erhalten, als lockeres, weisses Pulver. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 430, bei 100° in 460 Theilen Wasser (Poggiale). Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, schwefelsaures Natron und Kochsalz vermehren die Löslichkeit. Die wässrige Lösung des Gypses verändert Pflanzenfarben nicht. In Alkohol wie auch in Weingeist von 90 Proc. ist er fast absolut unlöslich. An der Luft zieht er langsam Wasser an, bei dunkler Rothglühhitze ist er unveränderlich, bei sehr heftiger Hellrothglühhitze schmilzt er ohne Zerlegung. Mit Kohle bei abgehaltener Luft geglüht, geht er in Schwe-

felcalcium über. Von den Lösungen einfach- und zweifach-kohlensaurer Alkalien wird er noch leichter zersetzt, als der schwefelsaure Strontian.

Zusammensetzung:

CaO	350	28	41,18
SO_3	500	40	58,82
	850	68	100,00

b. Der *kohlensaure Kalk* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, feines Pulver dar. Er löst sich in 10601 Theilen kaltem (Vers. Nr. 25) und in 8834 Theilen kochendem Wasser (Vers. Nr. 26). Die Lösung reagirt kaum merklich alkalisch. Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, löst ihn viel weniger (Vers. Nr. 27), 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile. Diese Lösung wird durch kleesaures Ammon nicht gefällt. Salmiak und salpetersaures Ammon erhöhen seine Löslichkeit. Aus durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er durch Ammon und kohlensaures Ammon gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. — Neutrale Kali- und Natronsalze erhöhen seine Löslichkeit ebenfalls. — In kohlensäurehaltigem Wasser löst er sich zu doppeltkohlensaurem Salz. — An der Luft, bei 100° und bei gelinder Glühhitze ist er unveränderlich, bei stärkerem Erhitzen verliert er allmälig seine Kohlensäure, bei Luftzutritt leichter als bei abgeschlossener Luft. Es gelingt mit Hülfe des Gasgebläses ohne Schwierigkeit, im offenen Platintiegel enthaltenen kohlensauren Kalk (etwa 0,5 Grm.) kaustisch zu brennen, mit einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge aber gelingt dies nicht vollständig (vergl. Vers. Nr. 28). Beim Glühen mit Kohle verliert er seine Kohlensäure weit leichter, indem sie als Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

CaO	350,00	28	56,00
CO_2	275,00	22	44,00
	625,00	50	100,00

c. Der *oxalsaure Kalk* stellt, aus heissen oder concentrirteren Lösungen gefällt, ein feines, weisses, aus unendlich kleinen undeutlichen Kryställchen bestehendes, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Betrachtet man die Oxalsäure als einbasische Säure, so hat es die Formel $CaO, C_2O_3 + aq.$ — Aus kalten, äusserst verdünnten Lösungen sich abscheidend, erscheint er deutlicher krystallinisch und stellt dann ein Gemenge der Salze $CaO, C_2O_3 + aq.$ und $CaO, C_2O_3 + 3\ aq.$ dar (Souchay und Lenssen). Gegenwart von freier Oxalsäure und Essigsäure vermehrt die Löslichkeit um ein Geringes. Stärkere Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) lösen den oxalsauren Kalk leicht, aus den Lösungen wird er durch Alkalien, wie auch (wenn der Ueberschuss der Säure nicht allzu gross ist) durch überschüssig zugesetzte oxalsaure oder essigsaure Alkalien ohne Zersetzung gefällt. In den Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstron-

tium, selbst wenn dieselben heiss und concentrirt sind, löst sich der oxalsaure Kalk nicht, dagegen löst er sich leicht und in erheblichen Mengen in den heissen Lösungen der Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören. Aus diesen Lösungen wird er durch einen Ueberschuss von oxalsauren Alkalien wieder niedergeschlagen (Souchay und Lenssen). Auch beim Behandeln des oxalsauren Kalks mit den Lösungen vieler schwerer Metalle, z. B. des Kupferchlorids, salpetersauren Silberoxyds etc. setzt sich der oxalsaure Kalk um, es entsteht lösliches Kalksalz und ein Oxalat des schweren Metalloxydes, welches sich gleich oder später abscheidet (Reynoso). An der Luft und bei 100° ist er unveränderlich, bei letzterer Temperatur getrocknet, hat er immer folgende Zusammensetzung (Vers. Nr. 29, auch Souchay und Lenssen, Annal. der Chem. und Pharm. 100. 322):

CaO	350,00	28	38,36
C_2O_3	450,00	36	49,32
1 aq.	112,50	9	12,32
	912,50	73	100,00

Bei 180 bis 200° verliert der oxalsaure Kalk sein Wasser ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer etwas höheren, noch kaum an die dunkle Rothglühhitze reichenden Temperatur zerfällt er ohne eigentliche Kohleabscheidung in Kohlenoxyd und kohlensauren Kalk. Das vorher schneeweisse Pulver nimmt auch im Zustande höchster Reinheit vorübergehend eine graue Farbe an. Bei fortdauerndem Erhitzen verschwindet dieselbe wieder. Hat man den oxalsauren Kalk in zusammenhängenden Stückchen, wie man ihn erhält, wenn er auf einem Filter getrocknet wird, so kann man an dem erwähnten Dunklerwerden den Beginn und Verlauf der Zersetzung deutlich beobachten. Bei vorsichtig geleitetem Erhitzen enthält der Rückstand keine Spur kaustischen Kalk.

§. 74.

4. Magnesia.

Die Magnesia wird entweder als schwefelsaure, als pyrophosphorsaure oder als reine Magnesia gewogen. Zur Ueberführung in phosphorsaures Salz fällt man sie als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia.

a. Die wasserfreie *schwefelsaure Magnesia* stellt eine weisse, undurchsichtige Masse dar. Sie löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich, von wässrigem wird sie etwas aufgenommen. Pflanzenfarben verändert sie nicht. An der Luft zieht sie rasch Wasser an. Bei mässiger Glühhitze erleidet sie keine, bei ziemlich heftiger eine partielle Zerlegung. Sie verliert dabei einen Theil ihrer Säure und löst sich alsdann in Wasser nicht mehr vollständig auf, mittelst des Gasgebläses gelingt es ziemlich leicht, aus kleineren Mengen

von schwefelsaurer Magnesia alle Schwefelsäure auszutreiben. (Vers. Nr. 30). Mit Salmiak geglüht, zersetzt sich die schwefelsaure Magnesia nicht.

Zusammensetzung:

MgO	250,19	20	33,33
SO_3	500,00	40	66,67
	750,19	60	100,00

b. Die *basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia* stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15293 Theilen kaltem Wasser (Vers. Nr. 31). In Ammon enthaltendem Wasser ist sie viel unlöslicher, 1 Theil erfordert etwa 45000 Theile (Vers. Nr. 32), Salmiak erhöht die Löslichkeit um ein Geringes (Vers. Nr. 34 und Nr. 35). Gegenwart von phosphorsauren Alkalien ist ohne Einfluss. In Säuren, selbst Essigsäure löst sie sich leicht. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $2MgO, NH_4O, PO_5, + 12aq.$ ausgedrückt. Beim Trocknen bei 100° entweichen 10 Aeq. Wasser, beim Glühen entweicht alles Wasser nebst dem Ammon, $2MgO, PO_5$, bleibt zurück. Der Uebergang der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure giebt sich durch ein lebhaftes Erglühen der Masse zu erkennen. — Löst man phosphorsaure Ammon-Magnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, so wird die Verbindung wieder vollständig niedergeschlagen, oder richtiger, so vollständig, als es der Löslichkeit des Salzes in Ammon, beziehungsweise Ammon und Ammonsalz, enthaltendem Wasser entspricht. — Da Weber (Pogg. 73, S. 152) diese meine früher gemachte Angabe nicht bestätigt fand, so stellte ich neue Versuche über diesen Gegenstand an (Nr. 33). Dieselben gaben mir genau dasselbe Resultat, wie die früheren.

c. Die *pyrophosphorsaure Magnesia* stellt eine weisse, oft ein wenig ins Graue spielende Masse dar. Sie ist in Wasser kaum, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich, an der Luft und beim Rothglühen unveränderlich, in sehr heftiger Hitze ohne Zerlegung schmelzbar. Feuchtes Curcumapapier verändert sie nicht, ebensowenig geröthetes Lackmuspapier. — Löst man dieselbe in Salzsäure oder Salpetersäure, setzt Wasser zu, kocht anhaltend und fällt dann mit Ammon im Ueberschuss, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia, welcher, geglüht, nicht eben so viel $2MgO, PO_5$ liefert, als man angewendet hatte; der Verlust beträgt nach Weber 1,3 bis 2,3 Proc. — Meine Versuche (Nr. 36) bestätigen dies und zeigen, unter welchen Umständen der Verlust am geringsten ist. (Vergl. auch §. 135.) Durch andauerndes Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird die pyrophosphorsaure Magnesia vollständig zerlegt und die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand zurückgeführt. Behandelt man daher die geschmolzene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser und Ammon zu, so erhält man beim Glühen des Niederschlages die ganze Menge wieder.

Zusammensetzung

PO_5	887,50 ..	71,00 ..	63,96
$2MgO$ ..	500,38 ..	40,00 ..	36,04
	1387,88 ..	111,00 ..	100,00

d. Die *reine Magnesia* stellt ein weisses, leichtes, lockeres Pulver dar. Sie löst sich in 55368 Theilen kaltem und in der gleichen Menge kochendem Wasser (Vers. Nr. 37). Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch. In Salzsäure und anderen Säuren löst sie sich ohne Gasentwickelung. An der Luft zieht sie langsam Kohlensäure und Wasser an. In starker Rothglühhitze bleibt sie unverändert und nur bei den höchsten Hitzgraden schmilzt sie oberflächlich.

Zusammensetzung:

Mg ..	150,19 ..	12 ..	60,03
O ...	100,00 ..	8 ..	39,97
	250,19 ..	20 ..	100,00

Basen der dritten Gruppe.

§. 75.

1. Thonerde.

Die Thonerde wird in der Regel als Hydrat gefällt und stets im reinen Zustande gewogen.

a. Das *Thonerdehydrat* stellt, frisch gefällt, einen gallertartigen Niederschlag dar, der immer kleine Antheile der Säure, an welche die Thonerde gebunden war, wie auch des Alkalis, durch welches sie abgeschieden wurde, zurückhält und sich durch Auswaschen nur schwierig davon befreien lässt.

Das Thonerdehydrat ist in reinem Wasser unlöslich, in Kali, Natron und Aethylammin (Sonnenschein) leicht löslich, in Aetzammon schwer, in kohlensaurem Ammon nicht löslich. Die Löslichkeit desselben in Aetzammon wird durch gleichzeitig anwesende Ammonsalze sehr gemindert (Vers. Nr. 38). Die Richtigkeit meiner Angaben, welche ich auf die bei Ausarbeitung der ersten Auflage angestellten und sub 38 mitgetheilten Versuche stützte, ist inzwischen durch eine umfassendere Arbeit von Malaguti und Durocher (Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. 16. 421), sowie durch eine weitere, welche mein früherer Assistent, Herr J. Fuchs ausführte, vollkommen bestätigt worden. Die ersteren geben weiter an, dass, wenn man eine Thonerdelösung mit Schwefelammonium fälle, die Flüssigkeit, auch wenn man sie schon nach 5 Minuten abfiltrire, frei von Thonerde sei. — Fuchs fand dies nicht bestätigt (Vers. Nr. 39). — Das Thonerdehydrat löst sich, frisch gefällt, in Salzsäure oder Salpetersäure leicht; nach dem Abfiltriren oder auch nach längerem Stehen unter der

Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, dagegen löst es sich in den oben genannten Säuren viel schwieriger und nur bei längerem Digeriren auf. Es schwindet beim Trocknen sehr zusammen, und stellt alsdann entweder eine harte, durchscheinende, gelbliche, oder eine weisse, erdige Masse dar. Beim Glühen verliert es sein Wasser, häufig unter geringer Decrepitation, immer unter starker Volumverminderung.

b. Die nach a. durch Glühen des Hydrats erhaltene *Thonerde* erscheint nach mässigem Glühen als eine lockere, zart anzufühlende Masse, sehr heftig geglüht stellt sie harte zusammengebackene Stückchen dar. In heftigster Weissglühhitze schmilzt sie zu einem klaren Glas. Die geglühte Thonerde löst sich in verdünnten Säuren sehr schwierig, in rauchender Salzsäure bei längerem Digeriren in der Wärme langsam aber vollständig auf. Im Wasserstoffgasstrom geglüht bleibt sie unverändert. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wird sie aufgeschlossen, so dass sich der Rückstand dann leicht in Salzsäure und Wasser löst. Beim Glühen der Thonerde mit Salmiak entweicht Chloraluminium; es gelingt aber nicht, eine vollständige Verflüchtigung derselben zu bewerkstelligen (H. Rose). Schmelzt man Thonerde mit der zehnfachen Menge kohlensauren Natrons bei sehr hoher Temperatur, so entsteht in Wasser lösliches Natron-Aluminat (R. Richter). Reine Thonerde auf feuchtes rothes Lackmuspapier gelegt, bläut dasselbe nicht.

Zusammensetzung:

2 Al	340,84	27,26	53,19
3 O	300,00	24,00	46,81
	640,84	51,26	100,00

§. 76.

2. Chromoxyd.

Das Chromoxyd wird in der Regel als Hydrat gefällt, stets in reinem Zustande gewogen.

a. Das *Chromoxydhydrat* stellt, aus grünen Chromoxydlösungen frisch gefällt, einen grünlichgrauen gelatinösen Niederschlag dar, welcher in Wasser nicht, in Kali und Natronlauge in der Kälte leicht zur dunkelgrünen Flüssigkeit, in Ammon in der Kälte in ziemlich geringer Menge zur hellvioletrothen Flüssigkeit, in Säuren leicht mit dunkelgrüner Farbe, löslich ist. Gegenwart von Salmiak ist auf die Löslichkeit des Hydrats in Ammon ohne Einfluss. Beim Kochen scheidet sich sowohl aus der kalischen, als aus der ammoniakalischen Lösung alles Oxyd ab (Vers. Nr. 40). Getrocknet stellt das Hydrat ein grünlichblaues Pulver dar, welches beim gelinden Glühen sein Hydratwasser verliert.

b. Das *Chromoxyd* erscheint, durch Erhitzen des Hydrats bis zur dunkeln Rothglühhitze dargestellt, als dunkelgrünes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen ohne Gewichtsverminderung unter lebhaftem Erglühen

eine hellere Farbe annimmt. Das schwach geglühte Oxyd ist in Salzsäure schwer löslich, das stark geglühte unlöslich, beim Glühen mit Salmiak erleidet es keine Veränderung, ebensowenig beim Glühen im Wasserstoffstrom.

Zusammensetzung:

2 Cr	669,40	53,56	69,05
3 O	300,00	24,00	30,95
	969,40	77,56	100,00

Basen der vierten Gruppe.

§. 77.

1. Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd wird immer als solches gewogen. Man vermittelt die Ueberführung entweder durch Fällung als basisch kohlensaures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder auch durch Glühen.

a. Das basisch *kohlensaure Zinkoxyd* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in Wasser fast unlöslich (1 Thl. erfordert 44600 Thle. Vers. Nr. 42), in Kali, Natron, Ammon, kohlensaurem Ammon und Säuren leicht löslich ist. Kocht man die Lösungen in Kali- oder Natronlauge, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag aus. — Die Lösungen in Ammon oder kohlensaurem Ammon scheiden, namentlich wenn sie verdünnt sind, beim Kochen ebenfalls Zinkoxyd aus. — Fällt man eine neutrale Zinklösung mit kohlensaurem Natron oder Kali, so entweicht, weil der entstehende Niederschlag nicht ZnO, CO_2, sondern eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyde in wechselnden, durch Concentration und Fällungsweise bedingten, Verhältnissen ist, Kohlensäure. Durch ihre Vermittelung bleibt ein Theil des Zinkoxyds in Auflösung, daher die Flüssigkeit, kalt abfiltrirt, mit Schwefelammonium einen Niederschlag giebt. Nimmt man die Fällung jedoch in der Kochhitze vor und erhitzt alsdann noch eine Zeit lang zum Sieden, so ist die Fällung in der Art vollständig, dass das Filtrat durch Schwefelammonium nicht getrübt wird. Nach vielstündigem Stehen setzen sich jedoch aus der damit vermischten Flüssigkeit fast unwägbare Flocken von Schwefelzink ab. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so lässt sich der Niederschlag durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig von Alkaligehalt befreien. — Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Fällung nicht eher in eben genannter Weise vollständig, bis alles Ammon ausgetrieben ist. — Verdampft man die Lösung eines Zinksalzes mit überschüssigem kohlensaurem Kali oder Natron bei gelinder Hitze zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so kommt ein merkbarer Theil des Zinks als kohlensaures Zinkoxydalkali in Auflösung, verdampft man kochend zur Trockne und übergiesst den Rück-

stand mit heissem Wasser, so ist die Fällung nach oben bezeichneter Art vollständig. — Getrocknet stellt das basisch kohlensaure Zinkoxyd ein blendend weisses, lockeres Pulver dar, welches beim Glühen in Zinkoxyd übergeht.

b. Das *Zinkoxyd* stellt, durch Glühen aus dem kohlensauren erhalten, ein weisses leichtes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche dar. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten wieder weiss. Beim Glühen mit Kohle entweicht Kohlenoxyd und Zinkdampf. Beim Glühen in einem raschen Strome Wasserstoffgas erhält man metallisches Zink, während bei schwachem Gasstrom krystallisirtes Zinkoxyd erhalten wird (St. Claire Deville). In Wasser ist es unlöslich, auf feuchtes Curcumapapier gelegt, bewirkt es keine Bräunung. Von Säuren wird es leicht und ohne Gasentwickelung gelöst. Mit Salmiak geglüht, liefert es geschmolzenes Chlorzink, das sich beim Ausschluss der Luft sehr schwer, beim Zutritt derselben aber und mit Salmiakdämpfen leicht gänzlich verflüchtigt (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn	406,59	32,53	80,26
O	100,00	8,00	19,74
	506,59	40,53	100,00

c. Das *Schwefelzink* stellt, frisch gefällt, einen weissen lockeren Niederschlag (ZnS, HO) dar; derselbe löst sich weder in Wasser, noch in ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Schwefelmetallen. Von Salzsäure und Salpetersäure wird er leicht und vollständig, von Essigsäure höchst wenig gelöst. Getrocknet erscheint der Niederschlag als weisses Pulver, welches bei 100°C. die Hälfte, beim Glühen seinen ganzen Gehalt an Wasser verliert. Bei letzterer Operation entweicht etwas Schwefelwasserstoff und das zurückbleibende Schwefelzink enthält Zinkoxyd. Durch Rösten an der Luft und heftiges Glühen des Rückstandes lassen sich kleinere Mengen von Schwefelzink leicht in Zinkoxyd überführen.

§. 78.

2. Manganoxydul.

Das Mangan wird entweder als Manganoxyduloxyd [$(MnO + Mn_2O_3) = Mn_3O_4$] oder als schwefelsaures Manganoxydul gewogen. — Ausser diesen Verbindungen haben wir noch diejenigen kennen zu lernen, in welchen es, behufs seiner Bestimmung in ersterer Form, gefällt wird, nämlich kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydulhydrat, Manganhyperoxyd und Schwefelmangan.

a. Das *kohlensaure Manganoxydul* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in reinem Wasser so gut wie nicht,

in kohlensäurehaltigem etwas leichter löslich ist. Kohlensaures Natron oder Kali vermehren seine Löslichkeit nicht. Salmiaklösung nimmt ihn im frisch gefällten Zustande ziemlich leicht auf, daher die Fällung einer Manganlösung durch kohlensaures Kali oder Natron bei Gegenwart von Salmiak (oder der eines anderen Ammonsalzes) nicht eher vollständig geschieht, bis derselbe völlig zerlegt ist. — Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen, namentlich aber in Berührung mit kohlensaurem Alkali, nimmt der Niederschlag langsam eine schmutzig bräunlichweisse Farbe an, indem sich ein Theil in Manganoxyduloxydhydrat verwandelt. — Bei Abschluss der Luft getrocknet, stellt er ein zartes, weisses, luftbeständiges Pulver [2 (MnO, CO_2) + aq.], bei Zutritt der Luft getrocknet, ein mehr oder weniger schmutzig weisses dar. — Beim heftigen Glühen an der Luft wird dasselbe zuerst schwarz, dann geht es in braunes Manganoxyduloxyd über. Die Ueberführung erfordert indess einige Zeit und darf nie als beendigt angesehen werden, bis zwei Wägungen, zwischen denen der Niederschlag aufs Neue bei Luftzutritt geglüht worden ist, vollkommen übereinstimmen.

b. Das *Manganoxydulhydrat* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen, in Wasser und Alkalien unlöslichen, in Salmiak löslichen Niederschlag dar, welcher an der Luft schnell braun wird, indem sich Oxyduloxydhydrat bildet. Beim Trocknen an der Luft erhält man ein braunes, abfärbendes Pulver (Manganoxyduloxydhydrat), welches beim heftigen Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd übergeht.

c. Das *Manganoxyduloxyd*, in welches alle Oxydationsstufen des Mangans beim Glühen an der Luft zuletzt übergehen, stellt, künstlich erhalten, ein rothbraunes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine schwarze Farbe an, ändert aber sein Gewicht nicht. Es ist in Wasser unlöslich, verändert Pflanzenfarben nicht, geht, mit Salmiak geglüht, in Chlorür über, löst sich, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, unter Entwickelung von Chlor zu Chlorür ($Mn_3O_4 + 4ClH = 3MnCl + Cl + 4HO$).

Zusammensetzung:

3 Mn . .	1034,05 . .	82,71 . .	72,10
4 O . . .	400,00 . .	32,00 . .	27,90
	1434,05 . .	114,71 . .	100,00

d. Das *Manganhyperoxyd* erhält man bei Analysen öfters, indem man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul einer steigenden Temperatur aussetzt. Bei 140° C. scheiden sich schon braune Flocken aus, bei 155° C. entwickelt sich viel salpetrige Säure und alles Mangan scheidet sich als wasserfreies Hyperoxyd aus. Es ist braunschwarz, setzt sich mit glänzender Oberfläche an die Gefässwände an, löst sich nicht in schwacher, in geringer Menge in heisser, concentrirter Salpetersäure (Deville). In Salzsäure löst es sich unter Chlorentwickelung, in Schwefelsäurehydrat unter Entbindung von Sauerstoff.

e. Das *Schwefelmangan* erscheint, auf nassem Wege dargestellt, als ein fleischrother Niederschlag. Derselbe setzt sich aus verdünnten neutralen Lösungen durch wenig Schwefelammonium gefällt, sehr langsam, bei Gegenwart von Salmiak oder überschüssigem gelbem Schwefelammonium weit leichter ab. Bei seiner Fällung ist Ammonüberschuss zu vermeiden, weil sonst leicht etwas Mangan in Lösung bleibt, auch muss zur Fällung nicht farbloses, sondern gelbes Schwefelammonium verwendet werden, indem ersteres Spuren des Niederschlages löst. Gegenwart von Salmiak vermehrt seine Löslichkeit nicht. In wässrigen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc.) löst er sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser wird er braun, es bildet sich Manganoxyduloxydhydrat und gleichzeitig etwas schwefelsaures Manganoxydul. Um dieses zu verhüten, muss man dem Waschwasser etwas Schwefelammonium (gelbes) zusetzen.

f. Das *schwefelsaure Manganoxydul* stellt im wasserfreien Zustande, wie man es durch Erhitzen des krystallisirten erhält, eine weisse, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Masse dar. — Es hält andauernde schwache Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei heftigerem Glühen wird es mehr oder weniger vollständig zerlegt, indem Sauerstoff, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure entweichen, und Manganoxyduloxyd zurückbleibt.

Zusammensetzung:

MnO . . .	444,68 . .	35,57 . .	47,07
SO_3	500,00 . .	40,00 . .	52,93
	944,68 . .	75,57 . .	100,00

§. 79.

3. Nickeloxydul.

Das Nickel wird stets als Oxydul gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das Nickeloxydulhydrat und das Schwefelnickel als die Formen kennen zu lernen, in welchen das Nickel gefällt wird.

a. Das *Nickeloxydulhydrat* stellt einen apfelgrünen, in Wasser fast ganz unlöslichen, in Ammon und kohlensaurem Ammon löslichen Niederschlag dar. Aus diesen Lösungen wird es durch überschüssig zugesetztes Kali oder Natron vollständig gefällt, namentlich beim Erhitzen. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen geht es in Nickeloxydul über.

b. Das *Nickeloxydul* stellt ein schmutzig graugrünes Pulver dar. Es verändert sein Gewicht beim Glühen an der Luft nicht, in Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, Pflanzenfarben verändert es nicht, mit Salmiak geglüht, geht es in metallisches Nickel über (H. Rose),

auch beim Glühen in Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas wird es leicht reducirt.

Zusammensetzung:

Ni	362,50	29	78,38
O	100,00	8	21,62
	462,50	37	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte wasserhaltige *Schwefelnickel* stellt einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Er löst sich nicht in einem Ueberschuss von mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigtem Schwefelammonium, ein wenig in Ammon, noch mehr in mit Schwefelwasserstoff nicht ganz gesättigtem Ammon. Aus diesen Lösungen, welche eine mehr oder minder braune Farbe haben, schlägt sich, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, allmählich das Schwefelnickel nieder (siehe Versuche Nr. 42). — In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, oxydirt sich das Schwefelnickel langsam zu schwefelsaurem Nickeloxydul. In Essigsäure löst es sich sehr wenig, etwas mehr in Salzsäure, leichter wird es von Salpetersäure, am besten von Königswasser gelöst. — Beim Glühen geht es in wasserfreies Schwefelnickel über, beim Glühen an der Luft in eine basische Verbindung von Nickeloxyd mit Schwefelsäure.

§. 80.

4. Kobaltoxydul.

Die Formen, in welche das Kobalt zum Behufe seiner Bestimmung am besten übergeführt wird, sind folgende: reines metallisches Kobalt, Kobaltoxyduloxyd, schwefelsaures Kobaltoxydul, salpetrigsaures Kobaltoxydkali. Ausser den Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir noch die des Kobaltoxydulhydrats und des Schwefelkobalts, als der Formen, welche die Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. *Kobaltoxydulhydrat.* Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit Kali, so erhält man zuerst einen blauen Niederschlag (basisches Salz), welcher beim Kochen mit Kaliüberschuss bei Abschluss der Luft in hellrothes Hydrat übergeht, bei Zutritt der Luft hingegen missfarbig wird, indem sich ein Theil des Oxydulhydrats in Oxydhydrat verwandelt. Das so dargestellte Hydrat enthält jedoch stets noch eine gewisse Quantität der Säure und selbst nach dem vollständigsten Auswaschen mit heissem Wasser noch eine beträchtliche Menge des zur Fällung angewendeten Alkalis (Fremy, Journ. f. prakt. Chem. 57. 81). Ich fand diese Angabe vollkommen bestätigt (Vers. Nr. 43). Glüht man daher den Niederschlag in Wasserstoffgas und bringt das erhaltene metallische Kobalt mit feuchtem Curcumapapier in Berührung, so bemerkt man eine starke alkalische Reaction. Dieses nicht zu vermeidenden Alkaligehaltes halber eignet sich

das so erhaltene Oxyd oder Metall nicht zur Bestimmung des Kobalts. — Das Kobaltoxydulhydrat ist in Wasser wie auch in Kali unlöslich, in Ammonsalzen löslich, an der Luft getrocknet wird es unter Sauerstoffaufnahme bräunlich.

b. Glüht man reines Chlorkobalt oder salpetersaures Kobaltoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man *reines metallisches Kobalt*, in Gestalt eines grauschwarzen Metallpulvers. Dasselbe schmilzt schwerer als Gold, wird vom Magneten angezogen. — Fand die Reduction bei schwacher Hitze statt, so verbrennt das fein zertheilte Metall an der Luft zu Oxyduloxyd. Dies findet nicht statt, wenn man beim Reduciren stark glüht. Das Kobalt wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Sieden nicht zersetzend auf Wasser, bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt es dasselbe. Mit Schwefelsäurehydrat erhitzt, liefert es unter Entbindung von schwefliger Säure schwefelsaures Kobaltoxydul; in Salpetersäure löst es sich leicht zu salpetersaurem Oxydul.

c. Glüht man salpetersaures Kobaltoxydul, so erhält man einen schwarzen Rückstand von constanter Zusammensetzung. Derselbe ist das dem Eisenoxyduloxyd entsprechende Kobaltoxyduloxyd und hat somit die Formel $CoO + Co_2O_3$ oder Co_3O_4 (Rammelsberg, Fremy). Er löst sich nicht in Wasser, in warmer Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Chlorür; beim Glühen mit Salmiak bleibt metallisches Kobalt. Wirkt dabei Sauerstoff oder Luft ein, so geht das erst entstandene Chlorür wieder in zum Theil amorphes, zum Theil krystallinisches, in Salzsäure unlösliches, in concentrirter Schwefelsäure aber lösliches Oxyduloxyd C_3O_4 über (Ph. Schwarzenberg*).

Zusammensetzung:

Co_3	1125	90	73,77
O_4	400	32	26,23
	1525	122	100,00

d. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkobalt* stellt einen schwarzen, in Wasser, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Es löst sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wenig, leichter in concentrirten, am leichtesten in erwärmtem Königswasser. Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, oxydirt es sich langsam zu schwefelsaurem Kobaltoxydul.

e. Das *schwefelsaure Kobaltoxydul* krystallisirt in Verbindung mit 7 aq. schwierig in schön rothen, schiefen, rhombischen Säulen. Die Krystalle verlieren bei mässigem Erhitzen sämmtliches Wasser und gehen in rosenrothes wasserfreies Salz über. Dieses erträgt gelinde Glühhitze, ohne Säure zu verlieren. Es löst sich etwas schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser. — In Wasserstoffgas geglüht, wird es nicht reducirt.

---

*) *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 97. 211.

. . 475	. . 38	. . 48,72
. . . 500	. . 40	. . 51,28
975	. . 78	. . 100,00

Kobaltoxydkali, durch Vermischen einer Kobalt-
petrigsaurem Kali und etwas Salpetersäure oder
rhalten, stellt einen schön gelben krystallinischen
Derselbe ist in reinem Wasser sehr merklich, in Koch-
nthaltendem noch reichlicher löslich. In concentrirteren
salze (KO, SO_3, — KCl, — KO, NO_5, — $KO, \overline{A}$) dagegen
selbst beim Kochen. Auch eine kleine Menge freier
kt alsdann nicht lösend. Alkohol von 80 Proc. löst nicht,
asser löst, wiewohl nicht reichlich, zu einer rothen Flüssig-
Durch Kalilauge wird die Verbindung schwierig, durch Na-
oder Barytwasser leicht zersetzt, unter Ausscheidung von
Kobaltoxydhydrat. A. Stromeyer*). — Die bei 100° C. ge-
Verbindung hat nach demselben folgende Zusammensetzung:

Co_2O_3	. . 1050,00	. . 84,00	. . 19,38
$3KO$	. . 1766,58	. . 141,33	. . 32,61
$5NO_3$	. . 2375,00	. . 190,00	. . 43,85
$2HO$	. . 225,00	. . 18,00	. . 4,16
	5416,58	. . 433,33	. . 100,00

100 Theile der Verbindung enthalten somit 17,54 Kobaltoxydul (CoO) oder 13,84 Kobalt. Beim Glühen wird die Verbindung zersetzt und liefert alkalihaltiges Kobaltoxyduloxyd.

§. 81.

5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd.

Das Eisen wird immer als Oxyd gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir das Eisenoxydhydrat, das Schwefeleisen, das bernsteinsaure Eisenoxyd und das essigsaure Eisenoxyd als die Formen, welche seine Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. Das *Eisenoxydhydrat* stellt, frisch gefällt, einen rothbraunen, in Wasser, Alkalien und Ammonsalzen unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen, beim Trocknen ausserordentlich stark schwindenden Niederschlag dar. Getrocknet erscheint derselbe als eine braune, harte Masse von glänzendem muschligem Bruch. Der Niederschlag enthält, wenn man beim Fällen das Alkali nicht im Ueberschuss anwendet, basisches Salz, bei An-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

wendung von überschüssigem Alkali findet sich etwas von diesem in dem Niederschlage, daher man bei Analysen nur mit Ammon fällen darf. Grössere Mengen des Niederschlages lassen sich nur schwer vollständig auswaschen. Man kann sich nach v. Kobell*) die Arbeit dadurch abkürzen, dass man den halb ausgewaschenen Niederschlag gelinde glüht, dann mit Wasser zerreibt und vollends auswäscht. Unter gewissen Umständen, z. B. durch längeres Erhitzen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd im Wasserbad (wobei die blutrothe Lösung ziegelroth und im auffallenden Licht trübe wird) und nachherigen Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Alkalisalz erhält man ein rothbraunes Hydrat, welches in kalten Säuren, selbst concentrirten, gar nicht löslich ist und selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen wird (L. Pean de St. Gilles**).

b. Beim Glühen geht das Oxydhydrat in *Eisenoxyd* über. War das Oxydhydrat nicht sehr sorgfältig getrocknet, so werden, durch die Gewalt des in den festen, aussen getrockneten Stückchen erzeugten Dampfes, leicht Theilchen des Oxyds umhergeworfen. Reines Eisenoxyd auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier gelegt, färbt dieses nicht blau. In verdünnter Salzsäure löst es sich langsam, schneller in concentrirter. Bei gelindem Erwärmen schneller als beim Kochen. An der Luft geglüht, verändert es sein Gewicht nicht, — mit Salmiak geglüht, entweicht Eisenchlorid, — mit Kohle bei Abschluss der Luft geglüht, wird es mehr oder weniger reducirt.

Zusammensetzung:

2Fe.....	700,00 ..	56 ..	70,00
3O.....	300,00 ..	24 ..	30,00
	1000,00 ..	80 ..	100,00

c. Das *Schwefeleisen* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in lufthaltigem Wasser ein wenig (unter Zersetzung) löslichen, — in Wasser, welches alkalische Schwefelmetalle enthält, unlöslichen, in Mineralsäuren (auch verdünnten) leicht löslichen Niederschlag dar. In sehr verdünnten Lösungen sich ausscheidend, bleibt er sehr lange suspendirt und giebt der Flüssigkeit das Ansehen einer schwärzlichgrünen Lösung. Nach einiger Zeit setzt er sich jedoch stets vollständig ab, — besonders gut, wenn das zum Fällen angewendete Schwefelammonium etwas gelb war. Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, nimmt das hydratische Schwefeleisen Sauerstoff auf und wird braun, es entsteht Eisenoxydhydrat, Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul.

d. Vermischt man eine neutrale Eisenoxydlösung mit einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Alkali, so erhält man einen heller oder dunkler zimmtbraunen Niederschlag von *bernsteinsaurem Eisenoxyd*

*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 98.
**) Journ. f. prakt. Chem. 66. 137.

(Fe_2O_3, $\bar{S}_2$). Aus der Natur dieses Niederschlages ergiebt sich, dass mit dem Entstehen desselben 1 Aeq. Säure (und zwar bei Ueberschuss von bernsteinsaurem Ammon, Bernsteinsäure) frei werden muss, z. B. $Fe_2O_3, 3SO_3 + 3NH_4O, \bar{S} = Fe_2O_3, \bar{S}_2 + 3NH_4O, SO_3 + \bar{S}$. — Die freie Bernsteinsäure in sehr verdünnter kalter Lösung löst den Niederschlag so gut wie nicht, eine warme Lösung nimmt ihn reichlicher auf. Auf diesem Umstande beruht es, dass man die präcipitirte Flüssigkeit nicht heiss filtriren darf, wenn der Niederschlag ungelöst bleiben soll. Früher wurde irriger Weise angenommen, der Niederschlag sei neutrales, durch heisses Wasser in eine basische unlösliche und eine saure lösliche Verbindung zerlegbares Salz. — In kaltem Wasser ist das bernsteinsaure Eisenoxyd unlöslich, in heissem ein wenig löslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Ammon entzieht ihm seine Säure grossentheils, warmes vollständiger als kaltes, es bleiben dem Eisenoxydhydrat ähnliche Verbindungen, welche auf $1\bar{S}$ 9 bis 15 Aeq. Fe_2O_3 enthalten (Döpping).

e. Erhitzt man eine Lösung von reinem *essigsaurem Eisenoxyd*, so verändert sie sich in der in *a* angedeuteten Weise, und wird alsdann durch neutrale Alkalisalze vollständig gefällt, — versetzt man daher eine Eisenoxydlösung, welche wenig freie Säure enthält, mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und kocht, so entsteht ein alles Eisen enthaltender Niederschlag. Derselbe ist ein Gemenge von basisch essigsaurem Eisenoxyd und dem in a. besprochenen modificirten Hydrat.

Basen der fünften Gruppe.

§. 82.

1. Silberoxyd.

Das Silber kann als metallisches Silber, als Chlorsilber, Schwefelsilber und Cyansilber gewogen werden.

a. Das *metallische Silber* stellt, aus Silbersalzen mit organischen Säuren etc. durch Glühen erhalten, eine lockere, hellweisse, blinkende, metallisch glänzende Masse dar; aus Chlorsilber etc. durch Zink auf nassem Wege reducirt, erscheint es als graues mattes Pulver. Es lässt sich über einer Berzelius'schen Lampe nicht schmelzen, verändert beim Glühen sein Gewicht nicht. — In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht und ohne Rückstand.

b. Das *Chlorsilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen, beim Trocknen pulverig werdenden Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure ganz unlöslich, in concentrirter Salzsäure löst es sich ein wenig, beim Verdünnen fällt es fast vollständig daraus nieder, von Schwefelsäure, selbst concentrirter, wird es nicht oder fast nicht ange-

griffen. Die Lösungen von Salmiak (nicht von anderen Ammonsalzen), Chlornatrium und Chlorkalium nehmen (namentlich im concentrirten Zustande) ebenfalls ein wenig desselben auf, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst es in ziemlicher Menge, essigsaure Alkalien scheiden es aus der Lösung ab, — Aetzammon löst es leicht. — Am Licht wird es bald violett, endlich schwarz, indem es Chlor verliert und in Ag_2Cl übergeht. Die Umwandlung ist jedoch so oberflächlich, dass man den Chlorverlust, selbst auf sehr feinen Wagen nicht wohl nachweisen kann. — Beim Erhitzen färbt sich das Chlorsilber gelb, bei 260° C. schmilzt es zu einer durchsichtigen, gelben Flüssigkeit; in sehr starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Erkaltet stellt das geschmolzene Chlorsilber eine farblose oder schwach gelbliche Masse dar. In Chlorgas geschmolzen absorbirt es ein wenig von demselben, beim Erkalten entweicht dasselbe vollständig. Mit Kohle geglüht wird dasselbe nicht, in einem Strome von Wasserstoff oder Kohlenoxydgas aber leicht zu Silber reducirt.

Zusammensetzung:

Ag . .	1349,66 . .	107,97 . .	75,28
Cl. . .	443,28 . .	35,46 . .	24,72
	1792,94 . .	143,43 . .	100,00

c. Das *Schwefelsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag dar, welcher sich ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen lässt. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Abscheidung von Schwefel. Cyankaliumlösung löst Schwefelsilber nicht, wenn es nicht in grossem Ueberschuss angewandt wird. In letzterem Falle löst es sich etwas, fällt aber leicht aus der Lösung meist schon bei Wasserzusatz nieder. (Béchamp *).

Zusammensetzung:

Ag . .	1349,66 . .	107,97 . .	87,07
S . . .	200,00 . .	16,00 . .	12,93
	1549,66 . .	123,97 . .	100,00

d. Das *Cyansilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Cyankalium wie auch in Ammon löslichen Niederschlag dar, welcher sich am Lichte nicht im mindesten schwärzt und, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 100° C. getrocknet werden kann. — Beim Glühen zerfällt er in Silber, welches gemengt mit etwas Paracyansilber zurückbleibt, und in Cyangas. — Beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wird es nach Glassford und Napier unter Freiwerden von Blausäure zu schwefelsaurem Silberoxyd gelöst.

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 64.

Zusammensetzung:

Ag	1349,66 . .	107,97 . .	80,60
C_2N . . .	325,06 . .	26,00 . .	19,40
	1674,72 . .	133,97 . .	100,00

§. 83.

2. Bleioxyd.

Die Formen, in denen das Blei gewogen wird, sind: Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, Chlorblei, Schwefelblei. Ausser diesen Verbindungen müssen wir noch das kohlensaure, wie auch das oxalsaure Bleioxyd näher betrachten.

a. Das *neutrale kohlensaure Bleioxyd* stellt einen schweren, weissen, pulverigen Niederschlag dar. Es ist in reinem (ausgekochtem) Wasser sehr wenig löslich (1 Theil erfordert 50550 Theile, Vers. Nr. 44 a.), ein wenig leichter in solchem, welches Ammon und Ammonsalze enthält (vergl. die Vers. Nr. 44 b. und c.), auch in kohlensäurehaltigem Wasser löst es sich etwas mehr als in reinem. Beim Glühen verliert es seine Kohlensäure.

b. Das *kleesaure Bleioxyd* ist ein weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Seine Löslichkeit wird ein wenig erhöht durch die Gegenwart von Ammonsalzen (Vers. Nr. 45). In verschlossenen Gefässen erhitzt, hinterlässt es Bleisuboxyd, bei Luftzutritt geglüht, gelbes Oxyd.

c. Das *Bleioxyd* (durch Glühen des kohlensauren oder oxalsauren Salzes erhalten) stellt ein citronengelbes, zuweilen mehr röthlich- oder auch blassgelbes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine braunrothe Farbe an, ohne sein Gewicht zu verändern. In heftiger Rothglühhitze schmilzt es, beim Glühen mit Kohle wird es reducirt, erst in der Weissglühhitze verdampft es. Auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier gelegt, bläut es dasselbe. An der Luft zieht es langsam Kohlensäure an. Mit Salmiak geglüht, verwandelt es sich in Chlorblei. Das schmelzende Bleioxyd löst leicht Kieselsäure und damit verbundene Erden auf.

Zusammensetzung:

Pb . .	1294,64 . .	103,57 . .	92,83
O . . .	100,00 . .	8,00 . .	7,17
	1394,64 . .	111,57 . .	100,00

d. Das *schwefelsaure Bleioxyd* stellt ein schweres, weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 22800 Theilen reinem Wasser (Vers. Nr. 46), weniger in schwefelsäurehaltigem (1 Theil erfordert etwa 36500 Theile, Vers. Nr. 47), weit mehr in solchem, welches Ammonsalze enthält, daraus durch überschüssige Schwefelsäure wieder so gut wie völlig fällbar (Vers. Nr. 48), — nicht oder fast nicht in

in Alkohol und Weingeist. — Von den Ammonsalzen sind namentlich das salpetersaure, essigsaure und weinsaure geeignet, als Lösungsmittel für schwefelsaures Bleioxyd zu dienen; die beiden letzteren wendet man durch Ammon stark alkalisch gemacht an (Wackenroder). — In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erhitzen; in Salpetersäure um so mehr, je concentrirter und wärmer sie ist. Wasser fällt es nicht aus der salpetersauren Lösung, wohl aber verdünnte Schwefelsäure, wenn sie in reichlicher Menge zugesetzt wird. Je mehr Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr Schwefelsäure wird erfordert. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser (vollständiger bei Zusatz von Alkohol) fällt das gelöste nieder. Die Lösungen einfach- und zweifach-kohlensaurer Alkalien zersetzen das schwefelsaure Bleioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlensaurem Bleioxyd. Die Lösungen der einfach-kohlensauren Alkalien, nicht die der zweifach-kohlensauren, lösen dabei etwas Bleioxyd auf (H. Rose *). In heisser Kali- oder Natronlauge löst sich das schwefelsaure Bleioxyd leicht, an der Luft und bei gelindem Glühen ist es unveränderlich, in stärkerer Hitze schmilzt es ohne Zerlegung (Vers. Nr. 49), sofern jede Einwirkung reducirender Gase ausgeschlossen wird, — ist dies nicht der Fall, so nimmt das Gewicht durch Reduction des PbO, SO_3 zu PbS fortwährend ab (Erdmann **). Beim Glühen mit Kohle bildet sich anfangs Schwefelblei, dessen Schwefel die Schwefelsäure eines noch nicht zersetzten Antheils zu schwefliger Säure reducirt, wodurch auf beiden Seiten metallisches Blei abgeschieden wird. Beim Schmelzen mit Cyankalium erhält man alles Blei als Metall.

Zusammensetzung:

PbO . . .	1394,64 . .	111,57 . .	73,56
SO_3	500,00 . .	40,00 . .	26,44
	1894,64 . .	151,57 . .	100,00

e. Das *Chlorblei* stellt entweder kleine, glänzende Krystallnadeln, oder ein weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 135 Theilen Wasser, weit leichter in heissem, weniger leicht in salzsäurehaltigem oder in salpetersäurehaltigem [1 Thl. bedarf 1636 Thle. des letzteren (Bischof)], reichlich in concentrirter Salzsäure, daraus durch Wasser fällbar, kaum in Weingeist von 70 bis 80 Proc., nicht in absolutem Alkohol. — An der Luft ist es unveränderlich, noch unter der Glühhitze schmilzt es ohne Gewichtsverlust. Bei Luftzutritt stärker erhitzt, verflüchtigt es sich langsam, zum Theil wird es dabei zersetzt, es entweicht Chlor, Bleioxyd-Chlorblei bleibt zurück.

---

*) Pogg. Annal. 95. 426.
**) Journ. f. prakt. Chem. 62. 381.

Zusammensetzung:

Pb . . .	1294,64 . .	103,57 . .	74,49
Cl . . .	443,28 . .	35,46 . .	25,51
	1737,92 . .	139,03 . .	100,00

f. Das *Schwefelblei* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. An der Luft ist derselbe unveränderlich, bei 100° C. lässt er sich ohne Zersetzung trocknen. In concentrirter heisser Salzsäure löst sich das Schwefelblei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in mässig concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel (wenn die Säure ziemlich concentrirt ist, bildet sich auch etwas schwefelsaures Bleioxyd). Rauchende Salpetersäure verwandelt dasselbe ohne Abscheidung von Schwefel unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd. — Vergl. hierzu Versuch Nr. 50.

Zusammensetzung:

Pb	1294,64 . .	103,57 . .	86,61
S	200,00 . .	16,00 . .	13,39
	1494,64 . .	119,57 . .	100,00

g. Eigenschaften und Zusammensetzung des *chromsauren Bleioxyds* siehe bei Chromsäure §. 130.

§. 84.

3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber wird im regulinischen Zustande, als Quecksilberchlorür oder als Quecksilbersulfid, zuweilen auch als Oxyd gewogen.

a. Das *regulinische Quecksilber* stellt, wie bekannt, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, zinnweisses Metall dar. Im reinen Zustande zeigt es vollkommen blanke Oberfläche, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Es siedet bei 360° C., verdampft auch schon bei mittlerer Sommertemperatur, jedoch höchst langsam. Kocht man es mit Wasser anhaltend, so verwandelt sich ebenfalls ein wenig in Dampf, von welchem Spuren mit den Wasserdämpfen entweichen, während eine höchst geringe Menge in Wasser vertheilt (nicht gelöst) bleibt (vergl. Vers. Nr. 51). Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich bei sehr langem Stehen allmählich die Spur darin suspendirten Quecksilbers vollständig nieder. Wird Quecksilber aus einer Flüssigkeit in fein zertheilter Form niedergeschlagen, so vereinigen sich die kleinen Kügelchen leicht zu einer grösseren, wenn das Quecksilber vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Materien, wenn auch in geringster Menge,

an, z. B. Spuren von Fett, so wird das Zusammenfliessen des Quecksilbers dadurch verhindert. — Das Quecksilber löst sich in Salzsäure, selbst in concentrirter, nicht auf, in verdünnter kalter Schwefelsäure kaum, von Salpetersäure oder kochender concentrirter Schwefelsäure hingegen wird es leicht gelöst.

b. Das *Quecksilberchlorür* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schweres, weisses Pulver dar. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich, von kochendem wird es allmählich zersetzt, die Lösung enthält Chlor und Quecksilber, der Rückstand wird bei andauerndem Kochen grau. — Sehr verdünnte Salzsäure löst das Quecksilberchlorür bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter langsam, in der Siedehitze, unter Mitwirkung der Luft, allmählich vollständig; die Lösung enthält Quecksilberchlorid ($Hg_2Cl + ClH + O = 2HgCl + HO$). Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt das Quecksilberchlorür ziemlich schnell in zurückbleibendes Quecksilber und sich lösendes Chlorid. — Kochende Salpetersäure löst es zu Chlorid und salpetersaurem Oxyd, Chlorwasser und Königswasser lösen es schon in der Kälte zu Chlorid. — Lösungen von Salmiak, Chlornatrium und Chlorammonium zersetzen es, wenig in der Kälte, mehr in der Hitze, in Metall und sich lösendes Chlorid. — Das Quecksilberchlorür verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich, bei 100° C. kann es ohne Gewichtsverlust getrocknet werden, bei stärkerem Erhitzen (noch unter der Glühhitze) verdampft es vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

Zusammensetzung:

2 Hg . . .	2501,20 . .	200,10 . .	84,95
Cl	443,28 . .	35,46 . .	15,05
	2944,48 . .	235,56 . .	100,00

c. Das *Quecksilbersulfid* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Salzsäure und Salpetersäure lösen es im verdünnten Zustande nicht, heisse concentrirte Salpetersäure greift es kaum, kochende Salzsäure nicht an. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Kalilauge, selbst kochende, nimmt es nicht auf, Schwefelkalium löst es, aber nur bei Gegenwart von freiem Alkali, leicht (Vers. Nr. 52), Schwefelammonium sowie Cyankalium nicht. An der Luft ist es (auch im feuchten Zustande) unveränderlich, bei 100° C. erleidet es keine Veränderung. In höherer Temperatur verdampft es vollständig ohne Zersetzung:

Zusammensetzung:

Hg. . . .	1250,6 . .	100,05 . .	86,21
S.	200,0 . .	16,00 . .	13,79
	1450,6 . .	116,05 . .	100,00

d. Das *Quecksilberoxyd* stellt ein krystallinisches, ziegelrothes Pulver dar, welches bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violettschwarz wird. Es erträgt ziemlich starke Hitze ohne zersetzt zu werden; bei

anfangender Glühhitze aber zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. War es rein, so bleibt zuletzt kein fixer Rückstand.

Zusammensetzung:

Hg. . . .	1250,6 . .	100,05 . .	92,59
O	100,0 . .	8,00 . .	7,41
	1350,6 . .	108,05 . .	100,00

§. 85.

5. Kupferoxyd.

Das Kupfer wird in der Regel als Metall oder als Oxyd, zuweilen als Kupfersulfür gewogen. Ausser diesen Formen müssen wir noch das Kupfersulfid, das Kupferoxydul und das Kupferschwefelcyanür genauer ins Auge fassen.

a. Das *metallische Kupfer* stellt, wie bekannt, in reinem Zustande ein eigenthümlich gefärbtes Metall dar, welches erst in der Weissglühhitze schmilzt. An trockner oder feuchter kohlensäurefreier Luft verändert sich das Kupfer nicht, an feuchter kohlensäurehaltiger Luft läuft es allmählich, zuerst schwarzgrau, dann blaugrün an. — An der Luft geglüht, überzieht es sich mit einer schwarzen Oxydschicht. — In Salzsäure löst es sich, bei Luftabschluss, weder in der Kälte noch beim Kochen, bei Gegenwart von Luft langsam. Von Salpetersäure wird es leicht aufgenommen, von Ammon bei Luftabschluss nicht, bei Gegenwart von Luft langsam. — Bei Abschluss der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure oder mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung in Berührung, verwandelt es das Chlorid in Chlorür, das Oxyd in Oxydul, indem für je 1 Aeq. Chlorid oder Oxyd 1 Aeq. Metall gelöst wird.

b. *Kupferoxyd.* Versetzt man eine verdünnte, kalte wässrige Lösung eines Kupferoxydsalzes mit überschüssigem Kali oder Natron, so entsteht ein hellblauer, schwer auszuwaschender Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO), welcher mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, in Berührung, schon bei Sommerwärme allmählich braunschwarz wird, indem er sein Hydratwasser grösserentheils verliert und in $3\,CuO, HO$ übergeht (Harms *). Dass diese Veränderung sogleich vor sich geht, wenn man die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt, ist bekannt. — Die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist frei von Kupfer. — Mischt man die oben genannten Lösungen im concentrirten Zustande, so erhält man ausser einem blauen Niederschlage eine blaue Flüssigkeit, welche ihre Farbe sehr fein suspendirtem Hydrat verdankt. Aus einer solchen lässt sich auch durch anhaltendes Kochen nicht alles Kupfer fällen, wohl aber nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser. — Enthält eine Kupferlösung nichtflüchtige organische Substanzen, so wird

*) Arch. der Pharm. 139. 35.

durch überschüssiges Alkali auch beim Kochen niemals alles Kupfer als Oxyd gefällt. Das durch Fällung mit Kali oder Natron aus heisser verdünnter Lösung erhaltene Oxydhydrat (3 CuO, HO) hält einen Antheil Alkali mit Hartnäckigkeit zurück. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser kann es jedoch vollständig davon befreit werden. — Nach dem Glühen stellt das durch Fällung erhaltene Oxyd wie auch das durch Zersetzung von kohlensaurem oder salpetersaurem Salz in der Hitze dargestellte, ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver dar, welches selbst bei heftigem Glühen über der Gas- oder Weingeistlampe, sofern alle reducirenden Gase ausgeschlossen sind, an Gewicht weder ab- noch zunimmt (Vers. Nr. 53). Bei einer dem Schmelzpunkte des Kupfers nahe liegenden Temperatur jedoch schmilzt es, verliert Sauerstoff und geht in $Cu_5 O_3$ über (Favre und Maumené). — Mit Kohle geglüht, wird es überaus leicht reducirt. An der Luft erhitzt, verbrennt das entstandene metallische Kupfer wieder zu Oxyd. — In Berührung mit der Atmosphäre zieht das Kupferoxyd Wasser an, und zwar schwach geglühtes schneller als heftig geglühtes (Vers. Nr. 54). — In Wasser ist das Kupferoxyd so gut wie unlöslich, von Salzsäure, Salpetersäure etc. wird es leicht aufgenommen, weniger leicht von Ammon. — Gegen Pflanzenfarben ist das Kupferoxyd indifferent.

Zusammensetzung:

Cu	396,00	31,68	79,84
O	100,00	8,00	20,16
	496,00	39,68	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkupfer* stellt einen braunschwarzen bis schwarzen, in Wasser so gut wie völlig unlöslichen Niederschlag dar *). Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wird er grünlich und lackmusröthend, allmählich verwandelt er sich völlig in schwefelsaures Kupferoxyd. Das Schwefelkupfer löst sich unter Abscheidung von Schwefel leicht in kochender Salpetersäure, von Salzsäure wird es schwierig gelöst. Von Kali- und Schwefelkaliumlösung, namentlich kochender, wird es nicht, von Schwefelammonium merklich, von Cyankalium leicht aufgenommen. Im Wasserstoffstrom geglüht, geht es in $Cu_2 S$ über.

d. Versetzt man die blaue Lösung, welche man erhält, wenn man zu Kupferoxydlösung Weinsäure, dann Natronlauge im Ueberschuss bringt, mit Trauben- oder Milchzuckerlösung und erwärmt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, welcher alles in der Lösung vorhanden gewesene Kupfer enthält und bald, namentlich bei stärkerem Erhitzen, roth wird, indem das Hydrat in Oxydul ($Cu_2 O$)

*) Aus den Versuchen, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers angestellt habe, ergiebt sich, das sich 1 Thl. Cu S in etwa 950000 Thln. Wasser löst.

übergeht. Der in Wasser unlösliche Niederschlag hält hartnäckig Alkali zurück. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert er sich lösendes schwefelsaures Kupferoxyd und sich ausscheidendes Metall.

e. Das *Kupfer-Schwefelcyanür* ($Cu_2, Cy S_2$), welches immer entsteht, wenn Schwefelcyankalium mit einer Kupferoxydlösung zusammenkommt, die mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure versetzt ist, stellt einen weissen Niederschlag dar, welcher in Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unlöslich ist. Bei 115° C. getrocknet, enthält das Salz noch 1 bis 3 Proc. Wasser, welches erst dann entweicht, wenn das Salz bis zu beginnender Zersetzung erhitzt wird, weshalb sich das Kupferschwefelcyanür zu directer Wägung nicht gut eignet. Bei Luftabschluss mit Schwefel geschmolzen, geht es (nach Rivot *), in Kupfersulfür ($Cu_2 S$) über. Beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich unter Zersetzung. Kali- und Natronlauge scheiden unter Bildung von Schwefelcyan-Alkalimetallen Kupferoxydulhydrat aus.

f. Das *Kupfersulfür* ($Cu_2 S$), wie man es durch Erhitzen des $Cu S$ im Wasserstoffstrom oder des $Cu_2, Cy S_2$ mit Schwefel erhält, stellt eine grauschwarze Masse dar, die sich bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung glühen und schmelzen lässt.

Zusammensetzung:

2 Cu	792	63,36	79,84
S	200	16,00	20,16
	992	79,36	100,00

§. 86.

6. Wismuthoxyd.

Das Wismuth wird bei Analysen als Oxyd oder als chromsaures Wismuthoxyd ($Bi O_3, 2 Cr O_3$) gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das basisch kohlensaure Wismuthoxyd und das Schwefelwismuth kennen zu lernen, da diese Formen die Ueberführung des Wismuths in Oxyd in der Regel vermitteln.

a. Das *Wismuthoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein blasscitronengelbes, in der Hitze vorübergehend dunkler gelb bis rothbraun erscheinendes Pulver dar. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne an Gewicht ab- oder zuzunehmen. Mit Kohle oder in Kohlenoxyd geglüht, wird es zu Metall reducirt; auch beim Schmelzen mit Cyankalium wird es — und zwar ganz vollständig (H. Rose **) — reducirt. In Wasser ist es unlöslich, gegen

*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.
**) Journ. f. prakt. Chem. 61. 188.

Pflanzenfarben indifferent. In den Säuren, welche damit lösliche Salze bilden, löst es sich leicht. Beim Glühen mit Salmiak liefert es, unter Verpuffung, metallisches Wismuth.

Zusammensetzung:

Bi	2599,95	208	89,655
O_3	300,00	24	10,345
	2899,95	232	100,000

b. *Kohlensaures Wismuthoxyd.* Setzt man zu einer von Salzsäure freien Wismuthlösung kohlensaures Ammon im Ueberschuss, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd ($Bi\,O_3$, $C\,O_2$), von dem jedoch ein Theil vom Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Erhitzt man aber das Ganze vor dem Abfiltriren, so ist das Filtrat von Wismuth frei. — (Kohlensaures Kali schlägt ebenfalls Wismuthlösungen vollständig nieder. Der Niederschlag enthält jedoch bei Anwendung desselben immer Spuren von Kali, die sich durch Auswaschen nur schwierig entfernen lassen. — Kohlensaures Natron fällt Wismuthlösungen weniger vollständig.) Der Niederschlag lässt sich leicht aussüssen. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Aufbrausen mit Leichtigkeit. — Beim Glühen hinterlässt er Oxyd.

c. Das *chromsaure Wismuthoxyd* von der Formel $Bi\,O_3$, $2\,Cr\,O_3$, welches man beim Zusammenbringen von einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer etwas überschüssigen Menge von saurem chromsaurem Kali erhält, stellt einen orangegelben, dichten, sich leicht absetzenden Niederschlag dar. Er löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Anwesenheit von etwas freier Chromsäure, wohl aber in Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100 bis 112° C. lässt er sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden (Löwe *).

Zusammensetzung:

$Bi\,O_3$	2899,95	232,0	69,59
$2\,Cr\,O_3$	1269,40	101,5	30,41
	4169,35	333,5	100,00

d. Das *Schwefelwismuth* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag dar. Er löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium. Mässig concentrirte Salpetersäure löst ihn in der Hitze unter Abscheidung des Schwefels zu salpetersaurem Salz. An der Luft ist er unveränderlich, bei 100° C. lässt er sich, ohne Veränderung zu erleiden, trocknen. Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Schwefelwismuth vollständig reducirt (H. Rose).

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 291.

Zusammensetzung:

Bi	2599,95	208	81,25
3S	600,00	48	18,75
	3199,95	256	100,00

§. 87.

7. Cadmiumoxyd.

Das Cadmium wird entweder als Oxyd oder als Schwefelcadmium gewogen. Ausser diesen Verbindungen interessirt uns zunächst noch das kohlensaure Cadmiumoxyd, da es die Ueberführung in Oxyd meistens vermittelt.

a. Das *Cadmiumoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein gelbbraunes bis rothbraunes Pulver dar. Es schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der Weissglühhitze, löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, verändert Pflanzenfarben nicht. Beim Glühen mit Kohle wird es leicht reducirt, wobei das Cadmium dampfförmig entweicht.

Zusammensetzung:

Cd	696,77	55,74	87,45
O	100,00	8,00	12,55
	796,77	63,74	100,00

b. Das *kohlensaure Cadmiumoxyd* stellt einen weissen, in Wasser und fixen kohlensauren Alkalien unlöslichen, in kohlensaurem Ammon höchst wenig löslichen Niederschlag dar. Beim Trocknen verliert er sein Wasser vollständig, beim Glühen geht er in Oxyd über.

c. Das auf nassem Wege erhaltene *Schwefelcadmium* stellt einen citronengelben bis pomeranzengelben, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlöslichen Niederschlag dar (Vers. Nr. 55). In concentrirter Salzsäure löst er sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in mässig concentrirter erhitzter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. Er lässt sich ohne Zersetzung auswaschen und bei 100° C. trocknen.

Zusammensetzung:

Cd	696,77	55,74	77,78
S	200,00	16,00	22,22
	896,77	71,74	100,00

Metalloxyde der sechsten Gruppe.

§. 88.

1. Goldoxyd.

Das Gold wird stets im regulinischen Zustande gewogen. Ausser dieser Form haben wir noch das Schwefelgold hier zu betrachten, da das Gold nicht selten als solches gefällt wird.

a. Das *metallische Gold* stellt, durch Fällung erhalten, ein mattes schwärzlich braunes Pulver dar, welches beim Drücken Metallglanz annimmt; in zusammenhängender Gestalt zeigt es die bekannte, ihm eigenthümliche hochgelbe Farbe. Es schmilzt erst in der Weissglühhitze und lässt sich demzufolge mittelst einer Weingeistlampe unter keinen Umständen zum Fluss bringen. An der Luft und beim Glühen ist es völlig unveränderlich, von Wasser und einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. *Schwefelgold.* Leitet man durch eine verdünnte, kalte Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff, so scheidet sich alles Gold als Schwefelgold ($Au S_3$) in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlages ab. Lässt man den Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich allmählich in metallisches Gold und freie Schwefelsäure. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldchloridlösung, so schlägt sich Goldsulfür ($Au S$) nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure ($2 Au Cl_3 + 3 HS + 3 HO = 2 AuS + 6 HCl + SO_3$). — Das Goldsulfid löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure; von Königswasser wird es aufgenommen. Es löst sich nicht in farblosem, fast vollständig in gelbem Schwefelammonium; unter Abscheidung von Gold in Kali, vollständig in gelbem Schwefelkalium, oder in gelbem Schwefelammonium bei Zusatz von Kali. Bei gelindem Erhitzen verliert es seinen Schwefel und geht in Gold über.

§. 89.

2. Platinoxyd.

Das Platin wird immer als solches gewogen. Gefällt wird es in der Regel als Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid, selten als Schwefelplatin.

a. Das *metallische Platin* stellt, durch Glühen des Ammonium- oder Kaliumplatinchlorids erhalten, eine graue, glanzlose, poröse Masse (Platinschwamm) dar. Es ist nur bei den allerhöchsten Temperaturgraden schmelzbar, an der Luft und im stärksten Ofenfeuer völlig unveränderlich. Wasser und einfache Säuren greifen es nicht, wässrige Alkalien kaum an, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. Die Eigenschaften des *Ammoniumplatinchlorids* haben wir bereits oben §. 70, die des Kaliumplatinchlorids §. 68 kennen gelernt.

c. *Schwefelplatin.* Versetzt man eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man in eine verdünntere Schwefelwasserstoffgas, so entsteht am Anfange kein Niederschlag, nach längerem Stehen bräunt sich die Lösung und endlich setzt sich der

Niederschlag ab. Erhitzt man aber die mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss versetzte Lösung allmählich, zuletzt bis zum Kochen, so scheidet sich alles gelöst gewesene Platin als (von Chlorplatin freies) Schwefelplatin ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ebenso in einfachen Säuren, von Königswasser wird es gelöst. Aetzende Alkalien lösen es theilweise (unter Abscheidung von Platin), alkalische Schwefelmetalle vollständig. Leitet man durch Wasser, in welchem Platinsulfid vertheilt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Platinsulfid unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (welches sich an der Luft wieder davon trennt) hell graubraun. — Setzt man feuchtes Schwefelplatin der Luft aus, so zerlegt es sich allmählich, Platin wird frei, während der Schwefel in Schwefelsäure übergeht. — Beim Glühen an der Luft verglimmt das Schwefelplatin zu metallischem Platin.

§. 90.

3. Antimonoxyd.

Das Antimon wird am häufigsten als Antimonsulfür, seltener als antimonige Säure oder im metallischen Zustande gewogen.

a. Fällt man eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen orangerothen Niederschlag von *Antimonsulfürhydrat*, mit dem am Anfange etwas basisches Chlorantimon niederfällt. Sättigt man die Flüssigkeit jedoch vollständig mit Schwefelwasserstoff und erwärmt gelinde, so wird das mitgefällte Chlorantimon zersetzt und man erhält reines Antimonsulfürhydrat, welches beim Trocknen sein Hydratwasser verliert. Das Antimonsulfür ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung aufgenommen. Mit rauchender Salpetersäure und etwas Salzsäure zusammengebracht, erleidet es stürmische Oxydation zu schwefelsaurem Oxyd. In Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelkalium löst es sich leicht, in Ammon wenig. — Es lässt sich ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen, getrocknet ist es an der Luft unveränderlich, enthält aber immer noch eine kleine Menge Wasser, welche selbst bei 190° C. noch nicht völlig entweicht, wohl aber bei 200° C., wobei es schwarz und krystallinisch wird (H. Rose *). Kocht man frisch gefälltes Antimonsulfür anhaltend mit Wasser, so zersetzt es sich in Antimonoxyd, welches sich im Wasser löst, und in Schwefelwasserstoff. Bei Gegenwart von Wasser längere Zeit der Luft dargeboten, nimmt es Sauerstoff auf und löst sich als schwefelsaures Salz. — Die der antimonigen und Antimonsäure entsprechenden Antimonsulfurete sind in Wasser ebenfalls unlöslich, in Schwefelwasserstoff enthaltendem lösen sie sich ein wenig.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 59. 331.

[illegible]

[illegible]	1503	120,2	71,47
[illegible]	600	48,0	28,53
	2103	168,2	100,00

[illegible] Säure stellt ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend [illegible] schmelzbares, bei Ausschluss reducirender Gase [illegible] bar *). Sie löst sich kaum in Wasser, sehr [illegible] mit Schwefelammonium übergossen, erleidet sie [illegible] feuchtes Lackmuspapier gelegt, zeigt sie saure [illegible]

[illegible]

[illegible]	1503	120,2	78,98
[illegible]	400	32,0	21,02
	1903	152,2	100,00

[illegible] Antimon stellt, durch Fällung auf nassem Wege [illegible] schwarzes Pulver dar. Es ist an und für sich [illegible] oxydirt sich aber in Berührung mit demselben unter [illegible] langsam, wodurch das Wasser einen Gehalt an [illegible] Antimonpulver lässt sich ohne Veränderung bei [illegible] mässiger Glühhitze schmilzt es, in einem Gasstrom, [illegible] geglüht, verdampft es. Antimonwasserstoff bildet [illegible] Salzsäure, selbst kochender concentrirter, wird es [illegible] Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration [illegible] mehr oder weniger antimoniger Säure gemengtes Anti-

§. 91.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

[illegible] wird in der Regel als Zinnoxyd gewogen. Ausser die- [illegible] interessiren uns hier zunächst die beiden Sulfurete, da [illegible] Umwandlung in Oxyd nicht selten vermitteln.

[illegible] Oxydirt man metallisches Zinn durch Salpetersäure, oder [illegible] eine Zinnlösung mit überschüssiger Salpetersäure ein, so erhält [illegible] das Hydrat des Zinnoxyds b. (Metazinnsäurehydrat) in Gestalt eines [illegible] Niederschlages. Derselbe löst sich nicht in Wasser, Salpeter- [illegible] und Schwefelsäure, wenig in Salzsäure, röthet auch nach vollstän- [illegible] Auswaschen Lackmus. Fällt man dagegen Zinnchloridlösung

*) Die abweichenden Resultate, welche Berzelius früher und Dexter (Pogg. Ann. [illegible]) neuerdings beim Oxydiren von Antimon mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes erhielten, machen eine weitere Untersuchung der Sache wünschenswerth, zumal auch das aus den Dexter'schen Versuchen abgeleitete Aequivalent des Antimons von dem Schneider'schen bedeutend abweicht.

durch ein Alkali, durch Glaubersalz oder salpetersaures Ammon, so erhält man das Hydrat des Zinnoxyds a., welches sich in Salzsäure leicht löst. — Beide Hydrate gehen beim Glühen in Zinnoxyd über. — Dieses stellt ein strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend hochgelb bis braun erscheinendes, Lackmus nicht veränderndes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar. Mit einem Ueberschuss von Salmiak geglüht, verflüchtigt es sich vollständig als Chlorid. Mit Cyankalium geschmolzen, erhält man alles Zinn in Form von Metallkugeln, von welchen man die Schlacke ohne Zinnverlust trennen kann, wenn man zu ihrer Lösung verdünnten Weingeist verwendet und die Flüssigkeit rasch vom Zinn abgiesst (H. Rose *).

Zusammensetzung:

Sn	725	58	78,38
O_2	200	16	21,62
	925	74	100,00

b. Das *Zinnsulfürhydrat* stellt einen braunen, in Wasser, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Ammon, ziemlich leicht (als Sulfid) in gelbem Schwefelammonium und Schwefelkalium, leicht in heisser concentrirter Salzsäure. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert er sein Wasser und geht in wasserfreies Sulfür über; bei Zutritt der Luft andauernd gelinde erhitzt, wird er in entweichende schweflige Säure und zurückbleibendes Oxyd verwandelt.

c. Das *Zinnsulfidhydrat* stellt einen hellgelben, beim Trocknen dunkler werdenden Niederschlag dar. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich aber ein wenig in Schwefelwasserstoff enthaltendem. Ammon löst ihn schwierig, Kali und alkalische Schwefelmetalle, wie auch concentrirte heisse Salzsäure leicht. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert er je nach der Temperatur zugleich mit dem Wasser $^1/_2$ oder 1 Aeq. Schwefel und geht in Anderthalb- oder Einfach-Schwefelzinn über; bei Luftzutritt ganz langsam erhitzt, geht er in Oxyd über, während schweflige Säure entweicht.

§. 92.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

Das Arsen wägt man entweder als arsensaures Bleioxyd, als Arsensulfür, als arsensaure Ammonmagnesia oder als basisch arsensaures Eisenoxyd. Ausserdem haben wir noch das arsenikmolybdänsaure Ammon kennen zu lernen.

a. Das *arsensaure Bleioxyd* stellt im reinen Zustande ein weisses, in gelinder Glühhitze, in der es zusammenbackt, vorübergehend gelb er-

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 189.

scheinendes, in stärkerer Hitze schmelzbares Pulver dar. Bei heftigem Glühen nimmt es an Gewicht ab, indem es ein wenig Arsensäure, welche als arsenige Säure und Sauerstoff entweicht, verliert. Wir haben in der Analyse niemals mit diesem reinen Salze, sondern mit einem Gemenge desselben mit freiem Bleioxyd zu thun.

b. Das *Arsensulfür* stellt einen hochgelben, in Wasser unlöslichen *) in Schwefelwasserstoffwasser spurenweise löslichen Niederschlag dar. Mit Wasser gekocht oder damit mehrere Tage lang in Berührung, erleidet er eine höchst oberflächliche Zersetzung, es löst sich eine Spur arsenige Säure, während sich ein klein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Umstände hindern nicht, dass man den Niederschlag vollkommen gut mit Wasser auswaschen kann. Er lässt sich, ohne Zerlegung zu erleiden, bei 100° C. trocknen, wobei er alles Wasser verliert. Bei höherer Temperatur nimmt das Schwefelarsen vorübergehend eine braunrothe Farbe an, schmilzt und verdampft unzersetzt. Alkalien und alkalische Schwefelmetalle lösen das Schwefelarsen leicht, concentrirte kochende Salzsäure kaum, Königswasser leicht. — Rothe rauchende Salpetersäure verwandelt es in Arsensäure und Schwefelsäure.

Zusammensetzung:

As . . .	937,5 . .	75 . .	60,98
3 S . . .	600,0 . .	48 . .	39,02
	1537,5 . .	123 . .	100,00

c. Die *arsensaure Ammonmagnesia* stellt einen weissen, etwas durchscheinenden, feinkrystallinischen Niederschlag dar. Derselbe hat die Formel $2\,MgO, NH_4O, AsO_5 + 12\,aq$. Bei 100° C. verliert er 11 Aeq. Wasser und hat somit, bei dieser Temperatur getrocknet, die Formel $2\,MgO, NH_4O, AsO_5 + aq$. Beim Glühen verliert er sein Wasser und Ammon, und geht in $AsO_5, 2\,MgO$ über. Da aber das entweichende Ammoniakgas reducirend auf die Arsensäure wirkt, so erhält man einen Gewichtsverlust, der um so bedeutender ist, je länger das Glühen fortgesetzt wird. Der Verlust beträgt 4 bis 12 Proc. des Arsens, welches in dem Salze enthalten war (H. Rose). Die Verbindung löst sich sehr schwer in Wasser. 1 Thl. des bei 100° C. getrockneten Salzes erfordert 4926 Thl., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 5154 Thle. Wasser von 15° C. In ammonhaltigem Wasser löst es sich noch weit schwieriger. 1 Thl. des bei 100° C. getrockneten Salzes erfordert 9260 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 9709 Thle. einer Mischung von 1 Thl. Ammonflüssigkeit (specif. Gewicht 0,96) und 7 Thln. Wasser bei 15° C. — In Salmiak enthaltendem Wasser ist der Niederschlag weit leichter löslich. 1 Thl.

*) Aus den Versuchen, welche ich bei der Untersuchung des Weilbacher Wassers (Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Dr. Fresenius, V. Schwefelquellen zu Weilbach, Wiesbaden, Kreidel und Niedner 1856) angestellt habe, ergiebt sich, dass sich 1 Thl. $As\,S_3$ in ungefähr 1 Million Thln. Wasser löst.

wasserfreies Salz bedarf 1600 Thle. einer Lösung von 1 Salmiak in 70 Wasser und 1044 Thl. einer solchen von 1 Salmiak in 7 Wasser. — Gehalt an Ammon verringert die Lösungsfähigkeit der Salmiaksolution. 1 Thl. des wasserfreien Salzes bedarf 2790 Thl. einer Flüssigkeit zur Lösung, welche aus 60 Thln. Wasser, 10 Ammon (0,96 specif. Gewicht) und 1 Salmiak gemischt ist und 1810 Thl. einer Mischung von 1 Salmiak, 1 Aetzammonflüssigkeit und 6 Wasser (Fränkel*).

Die bei 100° C. getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia enthält 60,53 Proc. Arsensäure und 21,05 Proc. Magnesia.

d. *Arsensaures Eisenoxyd.* Der weisse, schleimige Niederschlag, welchen man erhält, wenn Eisenchlorid mit dem gewöhnlichen arsensauren Natron gefällt wird, hat die Zusammensetzung $2Fe_2O_3$, $3HO$, $3AsO_5 + 9aq$. Er löst sich in Ammonflüssigkeit mit gelber Farbe. Ausser dieser Verbindung existiren noch mehrere andere mit grösseren Eisenoxydgehalten; so Fe_2O_3, AsO_5, welches $+ 5$ aq. niederfällt, wenn man Arsensäure mit essigsaurem Eisenoxyd fällt (Kotschoubey), so $2Fe_2O_3, AsO_5$, welches man $+ 12$ aq. erhält, wenn man halb-arsensaures Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt und Ammon zufügt, so $16Fe_2O_3AsO_5$, welches sich $+ 24$ aq. bildet, wenn die weniger basischen Verbindungen mit überschüssiger Kalilauge gekocht werden (Berzelius). Die beiden letzten Verbindungen sind nicht in Ammon löslich, die letzte gleicht ganz dem Eisenoxydhydrat. — Bei der Berthier'schen Bestimmungsweise der Arsensäure erhält man Gemenge dieser verschiedenen Salze. Sie eignen sich, ihrer Unlöslichkeit in Ammon halber, um so besser, je basischer sie sind, auch lassen sie sich in dem Maasse besser auswaschen. — Beim Glühen entweicht, sofern die Hitze sehr allmählich gesteigert wird, nur das Wasser. Setzt man das Salz aber plötzlich einer starken Hitze aus (bevor das anhaftende Ammon entwichen ist), so wird hierdurch ein Theil der Arsensäure zu arseniger Säure reducirt (H. Rose).

e. *Arsenik-molybdänsaures Ammon.* Versetzt man eine Arsensäure enthaltende Flüssigkeit mit viel molybdänsaurem Ammon und soviel Salpetersäure oder Salzsäure, dass sich der erst entstehende Niederschlag von Molybdänsäure wieder löst, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich — wenn Molybdänsäure vorwaltet — ein gelber Niederschlag von arsenik-molybdänsaurem Ammon aus. Derselbe verhält sich zu Lösungsmitteln ähnlich wie die analoge Phosphorsäureverbindung, und ist namentlich ebenso wie diese, bei Gegenwart von überschüssiger mit Säure in mässigem Ueberschuss versetzter Lösung von molybdänsaurem Ammon, in Wasser, freien Säuren, namentlich Salpetersäure, und Salzen unlöslich. — Seligsohn**) fand darin 87,666 Proc. Molybdänsäure, 6,308 Arsensäure, 4,258 Ammon und 1,768 Wasser.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 56. 33.
**) Journ. f. prakt. Chem. 67. 481.

B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen.

Säuren der ersten Gruppe.

§. 93.

1. Arsenige und Arsensäure siehe bei den Basen (§. 92).

2. Chromsäure.

Die Chromsäure wird entweder als Chromoxyd oder als chromsaures Bleioxyd gewogen.

a. Eigenschaften des *Chromoxyds* siehe §. 76.

b. Das *chromsaure Bleioxyd* stellt, durch Fällung erhalten, einen hochgelben Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, kaum in verdünnter Salpetersäure, leicht in Kalilauge. Concentrirte Salzsäure zersetzt ihn beim Kochen leicht (namentlich bei Zusatz von Alkohol) zu Chlorblei und Chromchlorid. — An der Luft ist das chromsaure Bleioxyd unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich vollkommen trocknen. Beim Erhitzen wird es vorübergehend rothbraun, in der Glühhitze schmilzt es, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verliert es Sauerstoff und wird zu einem Gemenge von Chromoxyd und halb-chromsaurem Bleioxyd. Mit organischen Körpern erhitzt, giebt es mit Leichtigkeit Sauerstoff an dieselben ab.

Zusammensetzung:

PbO	1394,64	111,57	68,72
CrO_3	634,70	50,78	31,28
	2029,34	162,35	100,00

3. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird am besten als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Eigenschaften desselben siehe §. 71.

4. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure kann als phosphorsaures Bleioxyd, pyrophosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaure Magnesia ($3\,MgO, PO_5$), basisch phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Uranoxyd, phosphorsaures Zinnoxyd, phosphorsaures und pyrophosphorsaures Silberoxyd gewogen werden. Ausserdem müssen wir das Verhalten des phosphorsauren Quecksilberoxyduls und des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons kennen lernen.

a. Das *phosphorsaure Bleioxyd* erhält man bei der Analyse in der

Regel nicht rein, sondern gemengt mit freiem Bleioxyd. In diesem Gemenge haben wir demnach die basische Verbindung ($3\,PbO, PO_5$). Dieselbe stellt im reinen Zustande ein weisses, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Essigsäure, wie auch in Ammon unlösliches, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar.

b. *Pyrophosphorsaure Magnesia* siehe §. 74.

c. *Basisch phosphorsaure Magnesia* ($3\,MgO, PO_5$). Man erhält dieselbe, gemengt mit überschüssiger Magnesia, wenn man eine salmiakhaltige Lösung eines phosphorsauren Alkalis mit Magnesia vermischt, die Mischung abdampft, den Rückstand bis zur Verjagung des Salmiaks erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Es genügt für unseren Zweck hier anzuführen, dass die fragliche Verbindung in Wasser, sowie in den Lösungen von Alkalisalzen so gut wie unlöslich ist. (Fr. Schulze*).

d. *Basisch phosphorsaures Eisenoxyd.*

Fällt man Phosphorsäure mit überschüssigem essigsaurem Eisenoxyd oder mit einer Mischung von Eisenalaun und essigsaurem Natron, so erhält man nach Räwsky ein phosphorsaures Eisenoxyd, welches constant nach der Formel Fe_2O_3, PO_5 zusammengesetzt ist. Es wird dies bezweifelt (Jahresber. von Liebig und Kopp 1847 u. 1848. 946) und in Abrede gestellt von Way u. Ogston (ebendaselbst 1849. 571). — Wittstein erhielt Fe_2O_3, PO_5, wenn er Phosphorsäure mit essigsaurem Eisenoxyd eben ausfällte, dagegen $4\,Fe_2O_3, 3\,PO_5$, wenn essigsaures Eisenoxyd im Ueberschuss angewendet wurde.

Phosphorsaures Eisenoxyd von der Formel Fe_2O_3, PO_5 erhielt Rammelsberg ($+$ 4 aq.) und später Wittstein ($+$ 8 aq.) durch Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit überschüssigem phosphorsaurem Natron, während letzterer bei unzureichender Menge von phosphorsaurem Natron einen mehr gelblichen Niederschlag erhielt, welcher die Formel $3\,(Fe_2O_3, PO_5 + 8\,aq.) + (Fe_2O_3, 3\,HO)$ hatte.

Versetzt man eine viel überschüssige Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit wenig Eisenoxydlösung, dann mit essigsaurem Alkali, so erhält man ebenfalls keinen anderen Niederschlag als Fe_2O_3, PO_5 $+$ Wasser, somit nach dem Glühen Fe_2O_3, PO_5. Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe Wittstein's durch neue Versuche mit positiver Gewissheit überzeugt**).

Zusammensetzung:

PO_5	887,50	71,00	47,02
Fe_2O_3	1000,00	80,00	52,98
	1887,50	151,00	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 440.

**) Auf diesem Wege hatte ich früher, zusammen mit Will (Annal. der Chem. u. Pharm. 50. 379), einen Niederschlag von der Formel $2\,Fe_2O_3, 3\,PO_5 + 3\,HO + 10$ aq. erhalten. Es ist mir seither nicht mehr gelungen, einen solchen wieder darzustellen.

Löst man phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure, übersättigt mit Ammon und erhitzt, so erhält man basischere Salze, $3 Fe_2 O_3$, $2 PO_5$ (Rammelsberg), $2 Fe_2 O_3$, PO_5 (Wittstein, nach längerem Auswaschen). In der ablaufenden Flüssigkeit war bei Wittstein's Versuch Phosphorsäure enthalten. Das phosphorsaure Eisenoxyd von weisser Farbe löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd.

Kocht man letztere Lösung, so schlägt sich mit dem basisch essigsauren Eisenoxyd alle Phosphorsäure als überbasisch phosphorsaures Eisenoxyd, $15 Fe_2 O_3$, PO_5 (Rammelsberg), nieder. Letztere Verbindung erhält man stets (mit freiem Eisenoxydhydrat gemengt), wenn man eine Lösung, welche Phosphorsäure und überschüssiges Eisenoxyd enthält, mit Ammon oder mit kohlensaurem Baryt fällt. Dieser Niederschla ist in Wasser, wie in Ammon unlöslich, oder richtiger sehr schwer lös lich; Schwefelammonium färbt die von dem Niederschlage abfiltrirt Flüssigkeit nach einigem Stehen grünlich. Beim Aussüssen mit kalten Wasser läuft dasselbe bald gelb ab. Dies ist in noch höherem Grad der Fall bei Anwendung ammonhaltigen Wassers (H. Rose).

e. *Phosphorsaures Uranoxyd.* Versetzt man die heisse wässrig Lösung eines in Wasser oder Essigsäure löslichen phosphorsauren Salz bei Gegenwart freier Essigsäure mit essigsaurem Uranoxyd, so entstel sogleich ein Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd. Enthält di Flüssigkeit ein Ammonsalz in grösserer Menge, so enthält der Niederschla auch noch Ammon. Dieser Niederschlag bildet sich auch dann, wen Thonerde oder Eisenoxyd zugegen ist, er ist aber alsdann durch pho phorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde mehr oder wenig verunreinigt.

Das phosphorsaure Uranoxyd-Ammon ist ein weissgelber, leic ins Grüne spielender Niederschlag von etwas schleimiger Beschaffenhe Man wäscht ihn daher am besten durch Aufkochen mit Wasser und D cantiren, wenigstens der Hauptsache nach, aus. Setzt man der Flüssi keit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, nachdem sie sich etw abgekühlt hat, einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt oder ko auf, so setzt sich alsdann der Niederschlag weit leichter ab, als ob diesen Zusatz.

In Wasser und Essigsäure löst sich der Niederschlag nicht, w aber in Mineralsäuren; durch einen genügenden Ueberschuss von ess saurem Ammon fällt derselbe beim Erhitzen vollständig nieder. Be Glühen erhält man aus dem ammoniakhaltigen, wie aus dem ammoni freien Niederschlage phosphorsaures Uranoxyd von der Formel $2 (Ur_2 O$ PO_5. Er besitzt eigelbe Farbe. Wirkt Kohle oder ein reducirend Gas beim Glühen ein, so erscheint er, in Folge partieller Reduction phosphorsaurem Uranoxydul, grünlich, geht aber, mit etwas Salpeter erwärmt, leicht wieder in gelbes Oxydsalz über. Dieses ist nicht

skopisch und kann daher auch in einem offenen Platinschälchen geglüht und gewogen werden (A. Arendt und W. Knop*).

Zusammensetzung:

$2\,Ur_2O_3$	2085,75	285,6	80,01
PO_5	887,50	71,0	19,99
	2973,25	356,6	100,00

Man kann somit $^1/_5$ des Niederschlages als Phosphorsäure berechnen.

f. Das *phosphorsaure Zinnoxyd* erhält man bei der Analyse niemals rein, sondern gemengt mit überschüssigem Metazinnsäurehydrat und, nach dem Glühen, mit Metazinnsäure. Es hat im Allgemeinen dieselben Eigenschaften wie das Metazinnsäurehydrat, ist namentlich wie dieses unlöslich in Salpetersäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entsteht phosphorsaures und metazinnsaures Kali.

g. Das *dreibasische phosphorsaure Silberoxyd* stellt ein hochgelbes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure, wie auch in Ammon leicht lösliches, in Ammonsalzen schwierig lösliches Pulver dar. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen färbt es sich vorübergehend rothbraun, in starker Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

$3\,AgO$	4348,98	347,91	83,05
PO_5	887,50	71,00	16,95
	5236,48	418,91	100,00

h. Das *pyrophosphorsaure Silberoxyd* stellt ein weisses, in Wasser selbst beim Kochen unveränderliches und unlösliches, in Ammon wie auch in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar. Es ist an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen schmilzt es, noch etwas unter der Glühhitze, ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen, beim Erkalten zu einer weissen strahligen Masse erstarrenden Flüssigkeit.

Zusammensetzung:

$2\,AgO$	2899,32	231,94	76,56
$b\,PO_5$	887,50	71,00	23,44
	3786,82	302,94	100,00

i. *Phosphorsaures Quecksilberoxydul.* Dieses Salz wird nicht benutzt, um die Phosphorsäure in dieser Form zu wägen; es vermittelt aber die Abscheidung derselben von vielen Basen nach H. Rose's Methode. Es stellt eine weisse krystallinische Masse oder ein solches Pulver dar, ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich, geht beim Rothglühen unter Entwickelung von Quecksilberdämpfen in geschmolzenes phosphorsaures Quecksilberoxyd über. Mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, liefert es phosphorsaures Alkali und entweichenden Quecksilberdampf.

*) Chemisches Centralblatt 1856. 769, 803 und 1857, 177.

k. *Phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon.* Diese Verbindung dient ebenfalls als höchst wichtige Form, um die Phosphorsäure von anderen Körpern zu scheiden. Sie stellt einen hochgelben, sich leicht absetzenden Niederschlag dar, welcher nach Seligsohn (im Mittel) besteht aus

Molybdänsäure . . .	90,744
Phosphorsäure . . .	3,142
Ammoniumoxyd . .	3,570
Wasser	2,544
	100,000

Im reinen Zustande löst sie sich in kaltem Wasser wenig, in heissem ist sie löslich. Aetzende, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, Chlorammonium und oxalsaures Ammon lösen sie schon in der Kälte leicht, schwefelsaures Ammon wenig, salpetersaures Ammon sehr wenig, salpetersaures Kali und Chlorkalium wenig. In schwefelsaurem Kali und Natron, Chlornatrium und Chlormagnesium, Schwefelsäure (concentrirter wie verdünnter), Salzsäure (starker wie verdünnter), Salpetersäure (starker wie verdünnter) ist sie löslich. Die lösende Wirkung der genannten Körper wird durch Erhitzen nicht aufgehoben. — Das Verhalten gegen Lösungsmittel ändert sich total bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon, so dass sie dann in Säuren auch beim Kochen fast unlöslich ist. Die Auflösung in Säuren geschieht wahrscheinlich in allen Fällen unter Zersetzung und Abscheidung der Molybdänsäure, was bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon verhindert wird. (J. Craw, Chem. Gaz. 1852. 216. — Pharm. Centralbl. 1852. S. 670.)

5. Borsäure.

Die Form, in welche man die Borsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, am besten überführt, ist das *Borfluorkalium.* Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung eines borsauren Alkalis, am besten des Kalisalzes, mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in einer Silber- oder Platinschale versetzt und zur Trockne verdampft. Der in der Kälte entstehende gallertartige Niederschlag löst sich beim Erhitzen auf und scheidet sich dann beim Abdampfen in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen wieder ab. Die Verbindung hat die Formel KFl, BFl_3. Sie löst sich in Wasser, auch in verdünntem Weingeist, nicht aber in starkem Weingeist, auch nicht in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali. Das Salz kann bei 100° C. ohne Veränderung getrocknet werden (Aug. Stromeyer*).

Zusammensetzung:

K . . .	488,80 . .	39,11 . .	31,00
B . . .	138,05 . .	11,04 . .	8,75
Fl_4 . . .	950,00 . .	76,00 . .	60,25
	1576,91 . .	126,15 . .	100,00

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

6. Oxalsäure.

Die Form, in der die Oxalsäure in der Regel gefällt wird, ist der *oxalsaure Kalk*. Zum Behufe der Bestimmung führt man diesen meist in kohlensauren Kalk über. — Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen siehe §. 73.

7. Fluorwasserstoffsäure.

Die Flusssäure wird, wenn sie direct bestimmt wird, meist als *Fluorcalcium* gewogen. Dasselbe stellt, durch Fällung erhalten, einen gallertartigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag dar. Vor dem Abfiltriren mit Ammon digerirt, wird er dichter und weniger gallertartig. In Wasser ist er nicht völlig unlöslich, wässrige Alkalien zersetzen ihn nicht. Verdünnte Salzsäure löst ihn kaum, concentrirte mehr. Schwefelsäure zerlegt ihn in Gyps und Fluorwasserstoffsäure. An der Luft und beim Glühen ist das Fluorcalcium unveränderlich, in sehr starker Glühhitze schmilzt es, bei heftigem Glühen an feuchter Luft wird es langsam und partiell in Kalk und Fluorwasserstoff zerlegt. Beim Glühen mit Salmiak nimmt das Gewicht des Fluorcalciums beständig ab, aber die Zersetzung ist unvollständig.

Zusammensetzung:

Ca	250,0 . .	20 . .	51,28
Fl	237,5 . .	19 . .	48,72
	487,5 . .	39 . .	100,00

8. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird, wenn sie — was selten der Fall ist — direct bestimmt wird, gewöhnlich als kohlensaurer Kalk gewogen. Die Eigenschaften desselben siehe §. 73.

9. Kieselsäure.

Die Kieselsäure wird stets als solche gewogen, und zwar in ihrer unlöslichen Modification.

Sie stellt in dieser, künstlich erhalten, ein weisses, in Wasser, wie auch in Säuren unlösliches, in Kalilauge, wie auch in den Lösungen der fixen kohlensauren Alkalien, lösliches Pulver dar. An der Luft und beim Glühen ist dieselbe völlig unveränderlich, nur in den stärksten Hitzgraden schmilzt sie. — Pflanzenfarben verändert sie nicht. — In Fluorwasserstoffsäure löst sich die Kieselsäure, die Lösung hinterlässt, wenn die Kieselsäure rein war, in Platin verdampft, keinen Rückstand.

Dampft man die Lösung der löslichen Modification der Kieselsäure in Wasser oder einer flüchtigen Säure (Flusssäure ausgenommen) ab, so bleibt zuerst die Kieselsäure als gallertartiges Hydrat zurück. Dieses trocknet an der Luft zu $3\,SiO_2$, HO, bei 100° C. zu $4\,SiO_2$, HO aus

(J. Fuchs) und stellt dann ein lockeres weisses Pulver dar, welches beim Glühen sein Wasser verliert. Beim Entweichen der Dämpfe wirbeln von dem höchst feinen Pulver leicht Theilchen auf. Künstlich bereitete Kieselsäure mit Salmiak geglüht, verliert anfangs an Gewicht, später, wenn sie durch das Glühen dichter geworden, nicht mehr.

Zusammensetzung:

Si	185,18	14,81	48,08
2 O	200,00	16,00	51,92
	385,18	30,81	100,00

Das gallertartige (nicht das pulvrige) Kieselsäurehydrat ist in Wasser und Salzsäure etwas löslich, der Grad der Löslichkeit ist abhängig davon, ob die Kieselgallerte eben erst ausgeschieden oder schon dichter geworden ist. 1 Thl. Kieselsäure erforderte in dem Zustande, in welchem man sie erhält, wenn man Fluorkieselgas in Wasser leitet und den Niederschlag vollkommen auswäscht, 7700 Thle. Wasser, 11000 kalte und 5500 kochende Salzsäure von 1,115 specif. Gewicht (J. Fuchs).

Säuren der zweiten Gruppe.

§. 94.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Die Form, in der dieselbe bei Gewichtsanalysen fast allein bestimmt wird, ist das *Chlorsilber*. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure bestimmt man bei Gewichtsanalysen immer als *Bromsilber*. Dasselbe stellt, auf nassem Wege erhalten, einen gelblich weissen Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure völlig unlöslich, in Ammon ziemlich löslich, es löst sich in heisser Salmiaklösung, sehr wenig hingegen in salpetersaurem Ammon. Chlor zerlegt es auf nassem und trocknem Wege und verwandelt es unter Abscheidung des Broms in Chlorsilber. — Am Lichte wird es allmählich grau, endlich schwarz. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem röthlichen, beim Erkalten eine gelbe hornähnliche Masse darstellenden Fluidum. — Mit Zink und Wasser in Berührung wird es zerlegt. Es entsteht ein Schwamm von metallischem Silber, die Lösung enthält Zinkbromür.

Zusammensetzung:

Ag	1349,66	107,97	57,46
Br	999,62	79,97	42,54
	2349,28	187,94	100,00

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure bestimmt man in der Regel als Jodsilber, zuweilen als Palladiumjodür.

a. Das *Jodsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen hellgelben, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammon kaum löslichen Niederschlag dar. Chlor zerlegt es auf nassem wie trocknem Wege. Heisse concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln es etwas schwierig unter Austreibung des Jods in die entsprechenden Silberoxydsalze. — Am Lichte schwärzt sich das Jodsilber. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben schneidbaren Masse erstarrt. Von Zink wird es bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers und Bildung von Zinkjodür zerlegt.

Zusammensetzung:

Ag	1349,66	107,97	45,98
J	1586,00	126,88	54,02
	2935,66	234,85	100,00

b. Das durch Fällung eines Jodalkalimetalles mit Palladiumchlorür erhaltene *Palladiumjodür* stellt einen dunkel braunschwarzen, flockigen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser, ein wenig in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorcalcium etc.), nicht in verdünnter Salzsäure. An der Luft ist derselbe unveränderlich, an der Luft getrocknet enthält er 1 Aeq. Wasser = 5,05 Procent. Anhaltend im Vacuum oder bei höherer Temperatur (70 bis 80° C.) getrocknet, verliert derselbe sein Wasser vollständig ohne Jodverlust. Bei 100° C. getrocknet, verliert er eine Spur, bei 300 bis 400° C. alles Jod. Mit heissem Wasser kann er gewaschen werden, ohne Jod zu verlieren.

Zusammensetzung:

Pd	665,48	53,24	29,57
J	1586,00	126,88	70,43
	2251,48	180,12	100,00

4. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure wägt man, sofern man sie gewichtsanalytisch und direct bestimmt, stets als Cyansilber. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

Die Formen, in die man den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel in Schwefelmetallen bei der Gewichtsanalyse überführt, sind das Arsensulfür, das Schwefelsilber, Schwefelkupfer oder der schwefelsaure Baryt. Die Eigenschaften der ersteren finden sich §. 82, 85, 92, die des letzteren §. 71.

...ten Gruppe.

...9.

... Chlorsäure.

... direct, das heisst in Verbindungen.
... immer indirect, häufig maassanaly-

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper *).

§. 96.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden, in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung kennen gelernt haben, betrachten wir nunmehr die speciellen Methoden, nach denen die einzelnen Körper zum Behufe der Gewichtsbestimmung oder Trennung in diese Formen oder Verbindungen gebracht werden. Es ist nicht möglich, hierbei Vieles zusammenzufassen, indem man fast bei jedem Körper die oder jene Umstände zu beachten hat, welche, so kleinlich sie auch oft erscheinen mögen, so wichtig für die Gewinnung richtiger und genauer Resultate sind.

Fassen wir dies einerseits ins Auge und denken wir ferner daran, von welchem Belange es ist, bei der Trennung der Körper, dem eigentlichen End- und Zielpunkte der quantitativen Analyse, einen klaren Ueberblick zu gewinnen, so drängt sich uns die Meinung auf, dass es zweckmässig sein müsse, den Theil, in welchem vorzüglich die bei der Gewichtsbestimmung so nothwendigen praktischen Regeln abzuhandeln sind, von dem anderen, der die Lehre von der Trennung der Körper enthalten soll, zu scheiden. — Dieser Ueberzeugung folgend, handeln wir denn im gegenwärtigen Abschnitte nur von der Gewichtsbestimmung der Körper, worunter wir ihre Bestimmung im freien Zustande oder in Verbindungen

*) Die Ueberschrift dieses Abschnittes könnte möglichenfalls zu der Meinung Veranlassung geben, es seien in demselben die Maassmethoden nicht enthalten. Es ist dies jedoch der Fall; denn auch das Ziel dieser Methoden ist ja die Ermittelung des Gewichts der Körper. Worin sie sich unterscheiden, ist nur die Methode, nach welcher sie dies Ziel erreichen.

verstehen, die nur eine Basis und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten, und gehen erst im fünften Abschnitte, uns stützend auf die bis dahin weiter gewonnenen Kenntnisse, zu der Trennung der Körper über. — Wir wollen, wie wir es schon in der qualitativen Analyse gethan haben, die Säuren des Arsens, ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff halber, bei den Basen abhandeln und die Elemente, welche mit Wasserstoff Säuren bilden, bei den entsprechenden Wasserstoffsäuren.

Bei jedem Körper werden wir zwei Punkte zu berücksichtigen haben, nämlich erstens die Art, wie er im isolirten Zustande oder in seinen verschiedenen Verbindungen am zweckmässigsten in Lösung gebracht wird, seine Auflösung, und zweitens die Methoden, nach welchen er in wägbare Form übergeführt oder nach denen überhaupt — etwa mit Hülfe einer Maassmethode — seine Quantität ermittelt wird, seine Bestimmung. Bei der letzteren haben wir einmal die praktische *Ausführung* nebst ihrer Begründung, sodann die *Genauigkeit* der Bestimmungsmethode zu besprechen. Jeder nämlich, der sich nur irgend mit Ausführung quantitativer Analysen beschäftigt, lernt schon in den ersten Tagen, dass die gefundene Menge einer Substanz fast nie absolut genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man hätte finden müssen, und dass es Zufall ist, wenn dies einmal eintritt. Man ersieht leicht, dass es wichtig ist, den Grund dieser Thatsache, sowie die Grenzen der Ungenauigkeit bei den einzelnen Methoden kennen zu lernen.

Was zuerst den Grund der Ungenauigkeit anbelangt, so liegt er entweder nur in der Ausführung oder er liegt gleichzeitig in der Methode. Im letzteren Falle sagt man, die Methode sei mit einer Fehlerquelle behaftet. — Fragt man, ob denn durch grosse Sorgfalt die Ausführung nicht absolut genau gemacht werden könne, so muss geantwortet werden, dass man sich dem Ziele zwar bedeutend nähern könne, ohne aber im Stande zu sein, es je ganz zu erreichen. — Um sich davon zu überzeugen, darf man sich nur erinnern, dass unsere Gewichte und Messgefässe nie absolut genau, unsere Wagen nicht absolut richtig, unsere Reagentien nicht absolut rein sind, dass wir die Wägungen nicht auf den leeren Raum reduciren und dass, auch wenn wir dies thun, nur annähernde Grössen als Anhaltspunkte zur Berechnung gegeben sind, — dass sich der Feuchtigkeitszustand der Luft ändert zwischen dem Wägen des leeren und des die Substanz enthaltenden Tiegels, — dass wir das Gewicht einer Filterasche nur annähernd wissen, — dass beim Abdampfen vieler Flüssigkeiten Spuren der gelösten, sonst fixen Salze mit verdampfen, dass alles Ausspülen und Auswaschen, desgleichen das Abhalten von Staub etc. nicht absolut ist etc.

Was den zweiten Punkt, die Fehlerquellen der Methoden, betrifft, so sind diese meist darin begründet, dass Niederschläge nicht völlig unlöslich, zu glühende Verbindungen nicht völlig feuerbeständig sind, zu trocknende Körper ein wenig verdampfen, dass bei Maassanalysen die Endreaction in der Regel erst durch einen kleinen Ueberschuss der Ti-

trirflüssigkeit eintritt, der sich je nach Verdünnung, Temperatur u. s. w. nicht immer ganz gleich bleibt etc. — Wollte man ganz streng verfahren, so könnte man wohl keine einzige Methode als völlig frei von solchen Mängeln bezeichnen, ist doch selbst der schwefelsaure Baryt nicht ganz unlöslich in Wasser. Wenn wir daher im Folgenden Methoden als von Fehlerquellen frei bezeichnen, so verstehen wir darunter, dass darin nicht die Ursachen erheblicher Unrichtigkeiten begründet sind. —

Bei allen Analysen sind wir demnach von Ursachen der Ungenauigkeit umgeben. Es ist begreiflich, dass diese sich bald addiren, bald compensiren, und dass hierdurch ein Schwanken zwischen zwei Grenzpunkten entsteht. Diese Punkte pflegt man die Fehlergrenzen einer Methode zu nennen. Bei ihrer Feststellung ist tadellose Arbeit vorausgesetzt, denn die Unrichtigkeiten, welche Folge schlechter Reagentien, falschen Wägens, unvollständigen Auswaschens, Trocknens oder Glühens, unvorsichtigen Titrirens etc. sind, lassen sich ja einer Berechnung nicht einverleiben.

Die genannten Grenzpunkte liegen, wenn die Methode von Fehlerquellen frei ist, sehr nahe bei einander; so wird man bei Chlorbestimmungen, wenn man sich recht viel Mühe giebt, statt 100 Theilen Chlor jedesmal zwischen 99,9 und 100,1 bekommen können, während man bei weniger guten Methoden auf weit grössere Differenzen gefasst sein muss; so wird man bei Strontianbestimmungen mittelst Schwefelsäure leicht statt 100,0 Theilen Strontian nur 99,0 oder noch weniger bekommen. Wir werden auf die Kritik der Methoden in dieser Beziehung unser Augenmerk ganz besonders richten.

Bei den Angaben, welche Genauigkeit bei directen Versuchen erreicht wurde, behalte ich die Bezeichnung bei, welche ich soeben gewählt habe, d. h. ich werde angeben, wie viel statt 100 Theilen, welche hätten gefunden werden müssen, wirklich erhalten worden sind. Ich bemerke ein für allemal, dass die Zahlen sich auf die zu bestimmende Substanz, z. B. Chlor, Stickstoff, Baryt, beziehen, nicht auf die Verbindungen, in denen dieselben gewogen wurden, z. B. Chlorsilber, Platinsalmiak, schwefelsauren Baryt; denn nur nach dieser Darstellungsweise wird die Genauigkeit verschiedener Bestimmungsmethoden vergleichbar.

Ehe wir nun zu den einzelnen Körpern übergehen, mache ich noch darauf aufmerksam, dass eine mit der Berechnung übereinstimmende Analyse nicht immer zu der Meinung berechtigt, man habe vortrefflich gearbeitet. Gar häufig ereignet sich am Anfange, dass man hier etwas verschüttet, dafür an einem anderen Orte nicht vollständig auswäscht u. dergl., so dass das Endresultat doch scheinbar ganz richtig ausfällt. — Als Regel kann man feststellen, dass eine Analyse bessere Arbeit beurkundet, wenn sie einen kleinen Verlust zeigt, als wenn sie einen Ueberschuss ergiebt. —

Als ein bei Gewichtsanalysen allgemein anwendbares, gegen falsche Resultate schützendes Mittel verdient endlich noch aufs Nachdrücklichste empfohlen zu werden, dass

man nach dem Wägen einer Substanz ihre Eigenschaften (Farbe, Zustand des Geschmolzenseins, Löslichkeit, Reaction etc.) mit denen vergleicht, welche sie zeigen muss. Ich lasse aus diesem Grunde alle Körper, welche im Laufe einer Analyse gewogen worden sind, zwischen Uhrgläsern aufheben, bis die ganze Arbeit fertig ist. Es bleibt so die Möglichkeit, jeden Körper nochmals auf eine Verunreinigung zu prüfen, auf deren mögliches Vorhandensein man manchmal erst später aufmerksam wird. — Da die Eigenschaften der zur Wägung kommenden Körper im vorigen Abschnitte ausführlich besprochen sind, begnüge ich mich hier damit, auf die bezüglichen Paragraphen zu verweisen. — Fälle, in welchen eine im ersten Abschnitte unter den allgemeinen Operationen aufgeführte Verfahrungsweise besondere Berücksichtigung verdient, werde ich dadurch bemerklich machen, dass ich den betreffenden Paragraphen in Parenthese beifüge.

I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon (Lithion).

§. 97.

1. Kali.

a. Auflösung.

Das Kali und seine mit den hier in Betracht kommenden unorganischen Säuren gebildeten Salze werden in Wasser gelöst, von welchem sie alle leicht oder ziemlich leicht aufgenommen werden. — Kalisalze mit organischen Säuren werden häufig am zweckmässigsten durch andauerndes Glühen in bedeckten Tiegeln in kohlensaures Kali übergeführt.

b. Bestimmung.

Das Kali wird nach §. 68 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Kali*, als *Chlorkalium* oder *Kaliumplatinchlorid* gewogen. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien oder kohlensauren Kalis vergleiche §. 219 u. 220.

Man verwandelt zweckmässig in

1. Schwefelsaures Kali: Kalisalze mit starken flüchtigen Säuren, z. B. Chlorkalium, Bromkalium, salpetersaures Kali etc.
2. Salpetersaures Kali: Kaustisches Kali und Verbindungen des Kalis mit schwachen, flüchtigen, durch Salpetersäure nicht zerlegt werdenden Säuren, z. B. kohlensaures Kali (Kalisalze mit organischen Säuren).
3. Chlorkalium: Im Allgemeinen kaustisches Kali und Kalisalze mit schwachen, flüchtigen Säuren, namentlich auch solchen, welche durch Salpetersäure zerlegt werden, z. B. Schwefelkalium; ferner im Besonderen schwefelsaures, chromsaures, chlorsaures und kieselsaures Kali.
4. Kaliumplatinchlorid: Kalisalze mit nicht flüchtigen, in Alkohol löslichen Säuren, z. B. phosphorsaures, borsaures Kali.

Im borsauren Kali lässt sich das Kali auch als schwefelsaures Kali bestimmen (§. 136), im phosphorsauren Kali als Chlorkalium (§. 134).

Als Kaliumplatinchlorid kann man ausser in den angeführten, das Kali überhaupt in allen Salzen bestimmen, deren Säuren in Alkohol auflöslich sind. Diese Bestimmungsform des Kalis ist ferner deswegen besonders wichtig, weil es die ist, in welcher es vom Natron etc. geschieden wird.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Kali.*

Hat man schwefelsaures Kali in wässriger Lösung, so dampft man sie ab, glüht den Rückstand in einem Platintiegel oder einer Platinschale und wägt ihn (§. 42). Vor dem Glühen muss der Salzrückstand längere Zeit getrocknet werden, die Glühhitze ist sehr allmählich zu steigern, der Tiegel oder die Schale muss wohl bedeckt sein, anderenfalls erleidet man durch Decrepitation Verlust. — Ist freie Schwefelsäure zugegen, bekommt man demnach beim Abdampfen doppelt-schwefelsaures Kali, so ist der Ueberschuss der Schwefelsäure mit kohlensaurem Ammon hinwegzuschaffen (siehe §. 68).

Eigenschaften des Rückstandes siehe ebendaselbst. Man beachte namentlich, dass sich derselbe klar lösen und dass die Lösung neutral reagiren muss. — Sollten Spuren von Platin zurückbleiben, so sind diese zu wägen und abzuziehen. — Die Methode erfordert vorsichtige Ausführung, schliesst aber keine Fehlerquellen ein. —

Um die oben bezeichneten Salze (Chlorkalium etc.) in schwefelsaures Kali zu verwandeln, wird ihre wässrige Lösung mit einer Quantität reiner Schwefelsäure versetzt, welche mehr als hinreicht, um alles Kali zu binden, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand geglüht, und das noch vorhandene saure schwefelsaure Kali durch Behandeln mit kohlensaurem Ammon in neutrales verwandelt (§. 68). Da das Austreiben grösserer Mengen von Schwefelsäurehydrat sehr unangenehm ist, so ver-

meide man einen bedeutenden Ueberschuss. Sollte man zu wenig genommen haben, so merkt man dies leicht daran, dass zuletzt keine Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen. Man befeuchtet alsdann den Rückstand aufs Neue mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft und glüht wieder. — Kleinere Mengen von Chlorkalium etc. kann man im trocknen Zustande im Platintiegel selbst vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, vorausgesetzt, dass der Tiegel geräumig ist. — Bei Brom- und Jodkalium sind Platingefässe zu vermeiden.

2. *Bestimmung als salpetersaures Kali.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das salpetersaure Kali darf nur sehr gelinde erhitzt werden, bis es eben geschmolzen ist, sonst erleidet man in Folge entweichenden Sauerstoffs Verlust. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Ausführung der Methode ist leicht, die Resultate sind genau. — Bei dem Ueberführen des kohlensauren Kalis in salpetersaures ist §. 38 zu berücksichtigen.

3. *Bestimmung als Chlorkalium.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das Chlorkalium muss vor dem Glühen ebenso und aus demselben Grunde wie das schwefelsaure Kali behandelt werden. Es muss in wohlbedeckten Tiegeln und nicht zu stark (nur bis zur dunklen Rothglühhitze) erhitzt werden, sonst erleidet man leicht durch Verdampfung Verlust. Freie Säure erfordert keine besondere Rücksicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Methode liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate.

Will man bei Bestimmung des Kalis im kohlensauren Kali das Aufbrausen vermeiden, wie dies bei in Tiegeln befindlichen, geglühten Rückständen von Kalisalzen mit organischen Säuren oft der Fall ist, so bringt man das kohlensaure Salz mit Salmiaklösung zusammen. Die letztere muss etwas im Ueberschuss zugesetzt werden. Man erhält alsdann beim Abdampfen und Glühen Chlorkalium, während das entstandene kohlensaure Ammon und der Ueberschuss des Chlorammoniums entweichen. —

Wie die oben besonders angeführten Kaliverbindungen in Chlorkalium übergeführt werden, wird in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegeben werden.

4. *Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.*

α. Ist eine flüchtige Säure, z. B. Salpetersäure, Essigsäure etc. zugegen, so versetzt man die Lösung mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, fügt eine concentrirte, möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zu und verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz zum Kochen erhitzt, bis fast zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit Weingeist von etwa 80 Proc., lässt eine Zeit lang stehen und bringt alsdann das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid auf ein

gewogenes Filter (was mit Hülfe einer mit Weingeist gefüllten Spritzflasche sehr leicht bewerkstelligt werden kann), süsst mit Weingeist aus, trocknet bei 100° C. und wägt, §. 50.

β. Ist eine nicht flüchtige Säure, z. B. Phosphorsäure oder Borsäure zugegen, so bringt man das Salz erst in concentrirte wässrige Lösung, fügt alsdann etwas Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschus zu, versetzt mit einer ziemlichen Menge möglichst starken Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt alsdann und verfährt wie in *α*. angegeben. —

Eigenschaften des Niederschlages §. 68. Die Methode erfordert genaues Einhalten der angeführten Regeln, sie liefert befriedigende Resultate. In der Regel hat man einen unbedeutenden Verlust, weil das Kaliumplatinchlorid auch in starkem Alkohol nicht absolut unlöslich ist. Bei genauen Analysen verdampft man die alkoholischen Waschwasser unter Zusatz von etwas reinem Chlornatrium und bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur fast zur Trockne und übergiesst den Rückstand wiederum mit Weingeist. Man erhält so noch etwas weniges Kaliumplatinchlorid, welches man entweder zu dem Hauptniederschlage bringt oder auf einem besonderen Filterchen sammelt und nach der sogleich anzugebenden Methode als Platin bestimmt. — Der Zusatz von etwas Chlornatrium zum Platinchlorid hat den Zweck, der Zersetzung vorzubeugen, welcher das reine Platinchlorid leichter unterliegt als das Natriumplatinchlorid enthaltende, wenn es in alkoholischer Lösung verdampft wird. — Man vermeide die Einwirkung der oft ammoniakhaltigen Atmosphäre des Laboratoriums, damit sich nicht Platinsalmiak bildet, welcher das Gewicht des Kaliumplatinchlorids erhöhen würde.

Da das Sammeln eines Niederschlages auf einem gewogenen Filter zeitraubend und bei geringen Quantitäten auch ungenau ist, so sammelt man kleine Mengen Kaliumplatinchlorid (bis etwa 0,03 Grm.) besser auf einem ganz kleinen, nicht gewogenen Filter, trocknet, bringt den in das Filter eingewickelten Niederschlag in einen kleinen bedeckten Porzellantiegel, lässt das Filter langsam verkohlen, nimmt alsdann den Deckel weg, verbrennt die Filterkohle und lässt den Tiegel erkalten. Man legt jetzt eine ganz kleine Quantität reine Oxalsäure in denselben, bedeckt und glüht anfangs gelinde, zuletzt stark. Durch den Zusatz der Oxalsäure wird die vollständige Zersetzung des Kaliumplatinchlorids, welche durch blosses Glühen nicht gut zu erreichen ist, sehr erleichtert. Man übergiesst jetzt den Inhalt des Tiegels mit Wasser, wäscht das Platin aus, bis das letzte Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht und wägt das Platin. In der Regel kann dieses Auswaschen durch blosses Decantiren bewirkt werden. — Man sieht leicht ein, dass 1 Aeq. Platin einem Aeq. Kalium entspricht.

§. 98.

2. Natron.

a. Auflösung.

Vom Natron und seinen Salzen gilt ohne Ausnahme das beim Kali (§. 97) Angeführte.

b. Bestimmung.

Das Natron wird nach §. 69 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Natron*, als *Chlornatrium* oder als *kohlensaures Natron* bestimmt. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien und kohlensauren Natrons vergl. §. 219 u. 220.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsaures Natron, 2. Salpetersaures Natron, 3. Chlornatrium:

Im Allgemeinen die Natronsalze, welche den unter den analogen Kaliverbindungen angeführten Kalisalzen entsprechen.

4. Kohlensaures Natron.

Kaustisches Natron, doppelt-kohlensaures Natron, Natronsalze mit organischen Säuren, auch salpetersaures Natron und Chlornatrium.

Im borsauren Natron bestimmt man das Natron am besten als schwefelsaures Natron (s. §. 136).

Die Bestimmung des Natrons im phosphorsauren Natron geschieht als Chlornatrium, salpetersaures oder kohlensaures Natron (s. §. 134).

Natronsalze mit organischen Säuren bestimmt man entweder wie die entsprechenden Kaliverbindungen als Chlormetall oder salpetersaures Salz, oder man wägt sie (was bei Kali weniger gut geht) als kohlensaures Salz. Letztere Methode ist vorzuziehen.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand in einem bedeckten Platingefäss (§. 42). Man hat nicht wie bei dem schwefelsauren Kali durch Decrepitation einen Verlust zu befürchten. Freie Schwefelsäure wird wie bei jenem mit Hülfe von kohlensaurem Ammon entfernt (§. 69). In Betreff der Ueberführung von Chlornatrium etc. in schwefelsaures Salz gilt das beim Kali Angeführte. Eig. des Rückst. §. 69. — Die Methode ist leicht ausführbar und genau.

2. *Bestimmung als salpetersaures Natron.*

Verfahren wie in 1. Es gilt bei demselben das bei der Bestimmung des salpetersauren Kalis (§. 97) Angeführte. Eig. des Rückst. §. 69.

3. *Bestimmung als Chlornatrium.*

Verfahren wie in 1. Die bei der Bestimmung des Kalis als Chlorkalium angeführten Regeln gelten ohne Ausnahme auch hier. Eig. des Rückst. §. 69.

Die Ueberführung des schwefelsauren, chromsauren, chlorsauren und kieselsauren Natrons in Chlornatrium geschieht nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren anzugebenden Methoden.

4. *Bestimmung als kohlensaures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand. Resultate völlig genau. Eig. des Rückst. §. 69.

Will man kaustisches Natron als kohlensaures Natron bestimmen, so versetzt man seine wässrige Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammon, dampft bei gelinder Hitze ab und glüht den Rückstand.

Doppelt-kohlensaures Natron führt man in einfach-kohlensaures über, indem man es glüht. Die Wärme ist sehr langsam zu steigern, der Tiegel wohl bedeckt zu halten. — Ist das doppelt-kohlensaure Natron in Lösung, so verdampft man dieselbe in einer geräumigen Silber- oder Platinschale zur Trockne und glüht.

Um das Natron in Salzen mit organischen Säuren als kohlensaures wägen zu können, glüht man dieselben in einem anfangs bedeckten, später offenen Platintiegel. Die Hitze ist sehr allmählich zu steigern. Wenn sich die Masse nicht mehr bläht, stellt man den Tiegel schief, legt den Deckel daran (siehe oben §. 52, Fig 60), und giebt eine schwache Rothglühhitze, bis die Kohle möglichst verbrannt ist. Alsdann erwärmt man den Inhalt des Tiegels mit Wasser, filtrirt die ungelöst bleibende Kohle ab, wäscht sie vollständig aus, verdampft das Filtrat sammt den Waschwassern zur Trockne und glüht den Rückstand. — Beträgt die Quantität der Kohle nur sehr wenig (einige Milligramme), so kann man auch den Tiegel mit seinem Inhalt nach dem Glühen wägen, die Kohle auf einem kleinen gewogenen Filter sammeln, mit diesem trocknen, ihr Gewicht bestimmen und von dem erst erhaltenen (kohlensaures Natron + Kohle) abziehen. — Beide Methoden liefern bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. Ein directer Versuch (Nr. 56), auf die letzte Weise ausgeführt, gab 99,7 statt 100. Beträgt die Kohle mehr als 10 bis 20 Milligramme, so sind die Fehler, welche man beim Wägen derselben macht, zu bedeutend, daher man in solchen Fällen der ersten Methode den Vorzug giebt.

Soll salpetersaures Natron oder Chlornatrium in kohlensaures Salz übergeführt werden, so kann dies einfach dadurch geschehen, dass man die wässrige Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von vollkommen reiner Oxalsäure unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers wiederholt zur Trockne verdampft. Hierbei entweicht alle Salpetersäure, theils zersetzt, theils unzersetzt, ebenso alle Chlorwasserstoffsäure. Glüht man

jetzt den Rückstand, bis die überschüssige Oxalsäure entfernt ist, so bleibt kohlensaures Natron.

§. 99.

3. Ammoniumoxyd (Ammon).

a. Auflösung.

Das Ammon, sowie alle seine Salze mit hier in Betracht kommenden Säuren, können in Wasser gelöst werden; es ist jedoch, wie aus dem unten Stehenden zu ersehen, nicht bei allen Bestimmungsmethoden nothwendig, die Ammonsalze erst in Lösung zu bringen.

b. Bestimmung.

Das Ammon wird nach §. 70 entweder als *Chlorammonium* oder als *Ammoniumplatinchlorid* gewogen. In diese Formen kann man es entweder direct oder indirect (das heisst: nachdem man es als Ammoniak ausgetrieben und wieder an eine Säure gebunden hat) überführen. — Häufig wird das Ammon auch mittelst Maassanalyse, selten aus dem Volumen des Stickgases bestimmt.

1. In Chlorammonium lässt sich direct überführen das Ammoniakgas und seine wässrige Lösung, sowie die Ammonsalze, welche schwache flüchtige Säuren enthalten (kohlensaures Ammon, Schwefelammonium etc.).
2. In Ammoniumplatinchlorid lassen sich direct alle diejenigen Salze überführen, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten, z. B. schwefelsaures, phosphorsaures Ammon etc.
3. Die Austreibung des Ammoniaks aus den Ammonverbindungen und die darauf sich gründenden Bestimmungen können in allen Fällen ausgeführt werden, ebenso die Ermittelung des Ammons aus dem Volumen des Stickstoffs.

   Da die Austreibung des Ammoniaks auf trocknem Wege (durch Glühen mit Natronkalk) und die Bestimmung desselben aus dem Volumen des Stickgases genau in derselben Weise ausgeführt werden, wie die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen, so verweise ich in Betreff dieser Methoden auf den Abschnitt über organische Elementaranalyse und führe hier nur die Methoden an, welche sich auf Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege gründen. — In Betreff der alkalimetrischen Bestimmung des freien Ammoniaks verweise ich auf §. 219 u. 220.

1. *Bestimmung als Chlorammonium.*

Hat man Chlorammonium in wässriger Lösung, so verdampft man im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100° C., bis er an Ge-

wicht nicht mehr abnimmt (§. 42). Die Methode giebt genaue Resultate. Das vermeintliche Verdampfen des Salmiaks ist höchst unbedeutend. Der directe Versuch (Nr. 14) ergab 99,94 statt 100. Das Nähere siehe bei den Details des Versuches. — Gegenwart von freier Salzsäure verändert an dem Verfahren nichts, daher man zur Bestimmung von kaustischem Ammon dasselbe vor dem Abdampfen nur mit Salzsäure zu übersättigen braucht. Hat man mit kohlensaurem Ammon zu thun, so verfährt man in gleicher Weise, nimmt jedoch das Uebersättigen sowohl, wie auch das Erwärmen bis zur Austreibung des kohlensauren Gases in einem schief stehenden Kolben vor. Bei der Analyse von Schwefelammonium verfährt man gerade so, nur filtrirt man nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, ehe man zur Trockne verdampft.

2. *Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.*

Man verfährt genau wie oben bei der Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid (§. 97) und zwar bei Salzen mit flüchtigen Säuren nach α, bei solchen mit nicht flüchtigen Säuren nach β.

Die Methode giebt genaue Resultate. Zur Controle kann man das Filter mit dem Platinsalmiak glühen und das Ammon noch einmal aus dem zurückbleibenden Platin berechnen. Die Resultate müssen übereinstimmen. Das Glühen muss in einem bedeckten Tiegel und bei sehr allmählich gesteigerter Hitze geschehen. Am besten ist es, den Niederschlag im Filter eingewickelt bei aufgelegtem Tiegeldeckel lange Zeit mässig zu erhitzen, darauf bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel die Filterkohle bei allmählich gesteigerter Hitze zu verbrennen (H. Rose). — Ist der Platinsalmiak rein, wie schon aus seiner Farbe und Beschaffenheit zu ersehen, so kann diese Controle erspart werden. Erhitzt man nicht ganz behutsam, so erhält man bei der Bestimmung aus dem Platin einen kleinen Verlust, veranlasst durch mit den Salmiakdämpfen weggerissenen Platinsalmiak. — Sehr kleine Mengen von Ammoniumplatinchlorid sammelt man auf einem nicht gewogenen Filter und führt sie nach dem Trocknen durch Glühen ohne Weiteres in Platin über *).

3. *Bestimmung durch Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege.*

Diese Methode, welche in allen Fällen angewendet werden kann, lässt sich auf zweierlei Weise ausführen.

a. Austreibung durch Destillation mit Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch, anwendbar in allen Fällen, in welchen nicht

*) Bei directen Versuchen, aus reinem und vollständig wasserfreiem Platinsalmiak das Platin durch vorsichtigstes Glühen zu gewinnen, erhielt einer meiner Schüler, Herr Lucius, 44,1 bis 44,30 Proc. statt 44,36.

neben den Ammonsalzen stickstoffhaltige organische Materien vorhanden sind, aus denen beim Kochen mit Kalilauge etc. Ammoniak entwickelt werden kann.

Man wägt die auf Ammongehalt zu prüfende Substanz in einem kleinen, 3 Centimeter langen, 1 Centimeter weiten Glasröhrchen ab und bringt sie sammt diesem in einen Kolben, in welchem sich eine geeignete Menge mässig concentrirte Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch befindet, die, um jede Spur von Ammon zu entfernen, längere Zeit gekocht worden, dann aber wieder vollständig erkaltet ist, stellt den Kolben schief auf ein Drahtnetz und verbindet ihn ungesäumt mittelst einer stumpfwinklig gebogenen Glasröhre mit dem Glasrohr eines kleinen Kühlapparates. Das untere Ende dieses Rohres führt man in eine nicht zu kleine, fest angepasste tubulirte Vorlage, aus deren Tubulus ein Schenkelrohr in ein kleines Kölbchen führt.

Soll das ausgetriebene Ammoniak maassanalytisch bestimmt werden, so bringt man eine abgemessene Menge Normal-Oxalsäure oder Normal-Schwefelsäure (§. 215) grösserentheils in die Vorlage, kleinerentheils in das Kölbchen, giesst in letzteres noch etwas Wasser und färbt die vorgeschlagenen Flüssigkeiten mit 1 oder 2 Cubikcentimeter Lackmustinctur roth. Das Kühlrohr tauche nicht in die Flüssigkeit der Vorlage, das Schenkelrohr dagegen reiche fast bis zum Boden des kleinen Kölbchens, so dass durch dasselbe entweichende Gasblasen die im Kölbchen enthaltene Flüssigkeit durchstreichen müssen. — Die Quantität der vorgeschlagenen Säure muss mehr als hinreichend sein, alles entwickelte Ammoniak zu binden.

Nachdem der Apparat vorgerichtet ist und alle Theile gut schliessen, erhitzt man den Kochkolben bis zum gelinden Sieden seines Inhaltes, und erhält dieses so lange, bis die aus dem Kühlrohre abfliessenden Tropfen schon längere Zeit hindurch aufgehört haben, die vorgeschlagene Flüssigkeit an der Berührungsstelle irgendwie zu bläuen. Man entfernt jetzt die Wärmequelle, lässt den Inhalt des kleinen Kolbens in die Vorlage zurücksteigen und spült ersteren dadurch in letztere aus, dass man wiederholt kleine Portionen Wasser mit der Spritzflasche in das Kölbchen bringt und diese immer wieder in die Vorlage zurücksteigen lässt. — Man nimmt schliesslich die Vorlage ab, bestimmt die Quantität der noch freien Säure durch titrirte Natronlauge, erfährt so die durch Ammoniak gebundene Säure und berechnet hieraus die Menge des letzteren (§. 220).

Soll das ausgetriebene Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt werden, so schlägt man eine beliebige, aber überschüssige Menge Salzsäure vor und bestimmt den entstandenen Salmiak entweder durch blosses Abdampfen nach 1., besser aber als Ammoniumplatinchlorid nach 2.

b. Austreibung durch Kalkmilch ohne Anwendung von Wärme, nach Schlösing. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässrige Lösung, in einem flachen Ge-

fässe und bei geringer Flüssigkeitshöhe an der Luft stehend, ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit gänzlich verdunsten lässt, und kommt in den Fällen zur Anwendung, in welchen die Anwesenheit durch kochende Alkalien zersetzbarer organischer stickstoffhaltiger Substanzen die Anwendung der in 3. a. angegebenen Methode unmöglich macht, also z. B. bei der Bestimmung des Ammons in Harn, Düngern etc.

Man bringt die das Ammon enthaltende Flüssigkeit, deren Volumen nicht über 35 Cubikcentimeter betragen soll, in ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern und einem Durchmesser von 10 bis 12 Centimeter und stellt dasselbe auf einen Teller, dessen Höhlung mit Quecksilber gefüllt ist. Man biegt nun aus einem massiven Glasstab einen Dreifuss, stellt denselben in das die Ammonsalzlösung enthaltende Gefäss, setzt auf ihn eine Untertasse oder eine flache Schale, welche 10 Cubikcentimeter Normal-Oxalsäure oder Schwefelsäure (§. 215) enthält, stürzt über die ganze Vorrichtung ein Becherglas, hebt es auf der einen Seite so weit nöthig, lässt aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinlängliche Menge Kalkmilch zu der Ammonsalzlösung strömen, drückt dann das Becherglas rasch nieder und beschwert es durch eine Steinplatte. Man lässt nun 48 Stunden stehen, hebt dann die Glocke auf und bringt ein feuchtes rothes Lackmuspapier in dieselbe. Bleibt dasselbe roth, so ist die Austreibung des Ammoniaks beendigt, anderenfalls müsste man die Glocke nochmals aufsetzen. Statt Becherglas und Quecksilberteller kann man recht gut auch eine abgeschliffene, am Rande gefettete Glocke nehmen, welche luftdicht auf eine ebene Glasplatte aufgesetzt wird. Am meisten empfiehlt sich eine Glocke, welche oben einen mit einem gut schliessenden Glasstopfen versehenen Tubulus hat, weil man durch diesen, zur Prüfung, ob die Bindung des Ammoniaks beendigt ist, ein Stückchen rothes Lackmuspapier mittelst eines Fadens leicht einführen kann, ohne die Glocke aufheben zu müssen.

Nach Schlösing sind 48 Stunden immer hinreichend, um 0,1 bis 1,0 Grm. Ammoniak aus 25 bis 30 Cubikcentimeter Lösung auszutreiben. Ich kann dies jedoch nur für kleinere Mengen bis 0,3 zugeben, grössere erfordern öfters längere Zeit, weshalb ich es immer vorziehe, mit Substanzmengen zu arbeiten, welche nicht mehr als höchstens 0,3 Grm. Ammoniak enthalten.

Nachdem alles Ammoniak ausgetrieben und gebunden ist, ermittelt man mit titrirter Natronlauge die Menge der noch freien Säure und so auch die des Ammoniaks (§. 220).

§. 100.

Anhang zur ersten Gruppe: Lithion.

Das Lithion kann, wenn andere Basen nicht zugegen sind, ähnlich

wie Kali und Natron in wasserfreies schwefelsaures Salz übergeführt und als solches (LiO, SO_3) gewogen werden. Da saures schwefelsaures Lithion nicht existirt, so kann ein Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat leicht durch blosses Glühen entfernt werden. — Auch das in Wasser schwer lösliche und beim Glühen unzersetzt schmelzende kohlensaure Lithion ist gut wägbar, während das an der Luft zerfliessliche und beim Glühen an feuchter Luft in Chlorwasserstoffsäure und Lithion übergehende Chlorlithium sich zur Gewichtsbestimmung des Lithions nicht eignet.

Bei Gegenwart anderer Alkalien führt man das Lithion zum Behufe seiner Gewichtsbestimmung am besten in basisch-phosphorsaures Lithion ($3LiO, PO_5$) über. Zu dem Ende dampft man die Lösung mit einer genügenden Menge von phosphorsaurem Natron (welches ganz frei sein muss von phosphorsauren alkalischen Erden) und soviel verdünnter Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne ein, übergiesst mit Wasser in hinreichender Menge, um die löslichen Salze bei gelindem Erwärmen zu lösen, fügt ein gleiches Volumen Ammonflüssigkeit zu, digerirt in gelinder Wärme, filtrirt nach 12 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Ammonflüssigkeit aus. Filtrat und erstes Waschwasser werden abgedampft und der Rückstand auf gleiche Weise behandelt. Erhält man hierdurch nochmals etwas phosphorsaures Lithion, so ist es der Hauptmenge zuzurechnen. Durchschnittlich erhält man statt 100 Theilen Lithion 99,61 Theile. —

Ist die Menge des Lithions relativ sehr gering, so entfernt man zuerst durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten Lösung der Salze (Chlor- Brom- Jodmetalle oder salpetersaure, nicht aber schwefelsaure Salze) den grösseren Theil der Kali- oder Natronverbindungen, auf dass man bei der Trennung des phosphorsauren Lithions von den löslichen Salzen nicht zu viel Wasser anwenden muss und hierdurch Verlust an Lithion erleidet. W. Mayer *).

Das basisch phosphorsaure Lithion hat, wenn es sich ausscheidet, die Formel $3LiO, PO_5 + aq$. Es löst sich in 2539 Thln. reinem und 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser, verliert bei 100° C. sein Wasser vollständig, backt, wenn es rein ist, bei mässigem Rothglühen nicht zusammen. (Mayer a. a. O.)

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 98. 193. In dieser Abhandlung hat Mayer auch nachgewiesen, dass ein phosphorsaures Natron-Lithion von bestimmter Zusammensetzung (Berzelius) oder wechselnder Zusammensetzung (Rammelsberg) nicht existirt.

Zweite Gruppe der Basen.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

§. 101.

1. Baryt.

a. Auflösung.

Der kaustische Baryt, sowie viele Barytsalze sind in Wasser löslich. Die darin unlöslichen werden, mit fast alleiniger Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen. An Schwefelsäure gebundenen Baryt bringt man in Auflösung, indem man die Verbindung mit kohlensaurem Natron-Kali schmilzt etc. (s. §. 132).

b. Bestimmung.

Der Baryt wird nach §. 71 entweder als *schwefelsaurer* oder *kohlensaurer Baryt*, selten (nur bei Trennung vom Strontian) als *Kieselfluorbaryum* bestimmt. Hat man denselben in reinem Zustande oder als kohlensaures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Baryt:

a. *durch Fällung.*

Alle Barytverbindungen ohne Ausnahme.

b. *durch Abdampfen:*

Alle Barytverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern kein nichtflüchtiger anderweitiger Körper zugegen ist.

2. Kohlensauren Baryt:

α. Alle in Wasser löslichen Barytverbindungen.

β. Barytsalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung als schwefelsaurer Baryt durch Fällung wird bei Weitem am häufigsten angewendet, zumal auch zur Abscheidung des Baryts von anderen Basen diese Methode die geeignetste ist. Die Bestimmung durch Abdampfen ist, sofern man nicht zum Abdampfen grösserer Mengen Flüssigkeit genöthigt ist, wo sie angeht, sehr genau und bequem. — Als kohlensauren Baryt bestimmt man auf nassem Wege den Baryt meist nur dann, wenn man ihn aus irgend einem Grunde nicht als schwefelsauren niederschlagen kann oder will.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Baryt.*

a. Durch Fällung.

Man erhitzt die mässig verdünnte Barytlösung, welche nicht zu viel

freie Säure enthalten darf (und daher nöthigenfalls erst durch Abdampfen oder Zusatz von kohlensaurem Natron davon zu befreien ist) in einer Platin- oder Porzellanschale, auch wohl in einem Glasgefässe, zum beginnenden Sieden, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhält einige Zeit in einer dem Siedepunkte sehr nahen Temperatur, lässt ein paar Minuten absetzen, giesst die überstehende fast klare Flüssigkeit durch ein Filter ab, kocht den Niederschlag ein zweites, drittes und viertes Mal mit Wasser aus, bringt ihn endlich auch aufs Filter und wäscht noch so lange mit siedendem Wasser, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt. Alsdann trocknet man den Niederschlag und verfährt damit nach der §. 53 angegebenen Methode. — Verfährt man in Betreff des Auswaschens nach dieser Weise, so ist der Niederschlag vollkommen rein und giebt auch an kochende Essigsäure keine und an kochende Salpetersäure keine irgend wägbare Spur von Chlorbaryum mehr ab*), wenn die Lösung Chlorbaryum enthalten hatte.

b. Durch Abdampfen.

Man dampft in einer gewogenen Platinschale die ganze Flüssigkeit nach Zusatz von in sehr geringem Ueberschusse zugesetzter reiner Schwefelsäure im Wasserbade ein, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen und glüht den Rückstand.

Die Eigenschaften des schwefelsauren Baryts siehe §. 71. — Beide Methoden geben bei sorgfältiger Ausführung fast absolut genaue Resultate.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Baryt.*

a. In Lösungen.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche mässig verdünnte Lösung des Barytsalzes mit Ammon, fügt kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, stellt das Ganze einige Stunden an einen warmen Ort, filtrirt alsdann, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Ammon zugesetzt hat, trocknet und glüht (§. 53). Eigenschaften des Niederschlages §. 71. Diese Methode giebt einen kleinen, jedoch kaum nennenswerthen Verlust, weil der kohlensaure Baryt nicht absolut unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 57 ergab 99,79 statt 100,00. — Enthält die Lösung Ammonsalze in grösserer Menge, so ist der Verlust weit erheblicher, da solche die Löslichkeit des kohlensauren Baryts beträchtlich steigern.

---

*) Ich erwähne dies im Hinblick auf die Angabe Siegle's (Journ. f. prakt. Chem. 69. 142), nach welcher man aus dem mit Wasser vollständig ausgewaschenen, bei Schwefelsäureüberschuss entstandenen schwefelsauren Baryt durch Essigsäure und Salpetersäure noch geringe Mengen von Chlorbaryum ausziehen kann.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man erhitzt dieselben langsam in einem bedeckten Platintiegel, bis keine Dämpfe mehr entweichen, stellt nun den Tiegel schief, legt den Deckel daran, glüht, bis alle Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiss geworden ist, befeuchtet alsdann den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt verdunsten, glüht gelinde und wägt. Man erhält auf diese Art ganz befriedigende Resultate. Der directe Versuch Nr. 58 ergab 99,61 statt 100,00. Der Verlust, den man bei diesen Bestimmungen ziemlich constant beobachtet, rührt daher, dass bei dem Glühen Spuren des Salzes mitgerissen werden. Er ist um so geringer, je langsamer man anfangs erhitzt. — Unterlässt man das Befeuchten mit kohlensaurem Ammon, so hat man einen weiteren Verlust, weil durch das Glühen des kohlensauren Baryts mit Kohle etwas kaustischer Baryt entsteht, während Kohlenoxydgas entweicht.

§. 102.

2. Strontian.

a. Auflösung.

Vom Strontian und seinen Verbindungen gilt genau das beim Baryt §. 101 Angeführte.

b. Bestimmung.

Der Strontian wird nach §. 72 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Strontian* bestimmt. Hat man denselben in reinem Zustande oder als kohlensaures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Strontian:
   a. *Durch Fällung*: Alle Strontianverbindungen ohne Ausnahme.
   b. *Durch Abdampfen*: Alle Strontiansalze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtige Substanz zugegen ist.
2. Kohlensauren Strontian:
   α. Alle in Wasser löslichen Strontianverbindungen,
   β. Strontiansalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung des Strontians als schwefelsaures Salz durch Fällung giebt nur in den Fällen völlig genaue Resultate, in welchen die Flüssigkeit, aus der der schwefelsaure Strontian niedergeschlagen werden soll, ohne Nachtheil mit Alkohol versetzt werden kann. Geht weder dies, noch eine Bestimmung durch Abdampfen mit Schwefelsäure an, und ist die Wahl frei gelassen, so ist die Bestimmung als kohlensaurer Strontian vorzuziehen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Strontian.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Strontianlösung, welche nicht zu verdünnt sein darf, auch nicht viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten soll, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann eine der vorhandenen Flüssigkeit wenigstens gleiche Menge Alkohol hinzu, lässt einige Stunden absetzen, filtrirt, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht (§. 53).

Verhindern die Umstände die Anwendung des Weingeistes, so trägt man Sorge, die Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Zustande zu fällen, lässt mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt. Bleibt noch freie Schwefelsäure am Filter, so wird dieses beim Trocknen schwarz und zerfällt. Wäscht man hingegen zu lange aus, so vermehrt man den Verlust.

Den Niederschlag darf man erst nach sehr gutem Austrocknen glühen, sonst werden leicht feine Theilchen emporgerissen. Man trägt ferner Sorge, von dem Niederschlage möglichst wenig an dem gesondert zu verbrennenden Filter zu lassen, sonst erleidet man bei dieser Operation einen Verlust, wie man daraus deutlich erkennt, dass alsdann das Filter mit carminrother Flamme verbrennt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 72. Bei Zusatz von Alkohol und richtiger Einhaltung der angeführten Regeln fallen die Resultate sehr genau aus; beim Fällen aus wässriger Lösung erleidet man Verlust, weil ein Theil des schwefelsauren Strontians alsdann in Lösung bleibt. Die directen Versuche Nr. 59 lieferten, auf letztere Art angestellt, 98,12 und 98,02 statt 100,00. — Bringt man jedoch, gestützt auf die Kenntniss der Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in saurem und reinem Wasser, eine Correction an, indem man Filtrat und Waschwasser wägt oder misst, so lässt sich vollkommen genügende Genauigkeit erreichen. Der directe Versuch Nr. 60, aus dem das Einzelne der Correction zu ersehen ist, gab 99,77 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Verfahren und Genauigkeit, wie bei Baryt (§. 101. 1. b.) angegeben.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Strontian.*

a. In Lösungen.

Man verfährt genau so, wie bei der Fällung des Baryts als kohlensaurer Baryt (§. 101. 2. a.) erwähnt wurde. Eigenschaften des Niederschlages §. 72. — Diese Methode giebt recht genaue Resultate, wenigstens weit genauere, als die Bestimmung des Strontians mit Schwefel-

säure in wässriger Lösung ohne Correction, indem der kohlensaure Strontian in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, so gut wie unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 61 ergab 99,82 anstatt 100,00. — Anwesenheit von Ammonsalzen ist von weniger nachtheiligem Einfluss als bei der Fällung des kohlensauren Baryts.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise. Auch das in Bezug auf die Genauigkeit dort Angeführte gilt hier.

§. 103.

3. Kalk.

a. Auflösung.

Vom Kalk und seinen Verbindungen gilt im Allgemeinen das beim Baryt (§. 101.) Angeführte. Fluorcalcium verwandelt man durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und zerlegt diesen, wenn nöthig, weiter durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Alkali (§. 132).

b. Bestimmung.

Der Kalk wird nach §. 73 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Kalk* gewogen. In erstere Form kann man ihn sowohl durch Abdampfen, als auch durch Präcipitation bringen; in letztere, indem man ihn als oxalsauren, oder geradezu als kohlensauren Kalk fällt, oder durch Glühen. — Kleine Kalkmengen führt man zuweilen anstatt in kohlensauren in kaustischen Kalk über.. — Hat man den Kalk in reinem oder kohlensaurem Zustande, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsauren Kalk:
   a. *durch Fällung*: Alle Kalksalze, deren Säuren in Alkohol löslich sind, sofern keine anderweitigen in Alkohol unlöslichen Substanzen zugegen sind.
   b. *durch Abdampfen:* Alle Kalksalze, deren Säuren flüchtig sind, sofern kein nichtflüchtiger Stoff zugegen ist.

2. Kohlensauren Kalk:
   a. *durch Fällung mit kohlensaurem Ammon:* Alle in Wasser löslichen Kalksalze.
   b. *durch Fällung mit oxalsaurem Ammon:* Alle in Wasser oder Salzsäure löslichen Kalksalze ohne Ausnahme.
   c. *durch Glühen:* Kalksalze mit organischen Säuren.

   Von diesen Methoden wendet man die 2. b. am häufigsten an. Sie

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Strontian.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Strontianlösung, welche nicht zu verdünnt sein darf, auch nicht viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten soll, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann eine der vorhandenen Flüssigkeit wenigstens gleiche Menge Alkohol hinzu, lässt einige Stunden absetzen, filtrirt, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht (§. 53).

Verhindern die Umstände die Anwendung des Weingeistes, so trägt man Sorge, die Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Zustande zu fällen, lässt mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt. Bleibt noch freie Schwefelsäure am Filter, so wird dieses beim Trocknen schwarz und zerfällt. Wäscht man hingegen zu lange aus, so vermehrt man den Verlust.

Den Niederschlag darf man erst nach sehr gutem Austrocknen glühen, sonst werden leicht feine Theilchen emporgerissen. Man trägt ferner Sorge, von dem Niederschlage möglichst wenig an dem gesondert zu verbrennenden Filter zu lassen, sonst erleidet man bei dieser Operation einen Verlust, wie man daraus deutlich erkennt, dass alsdann das Filter mit carminrother Flamme verbrennt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 72. Bei Zusatz von Alkohol und richtiger Einhaltung der angeführten Regeln fallen die Resultate sehr genau aus; beim Fällen aus wässriger Lösung erleidet man Verlust, weil ein Theil des schwefelsauren Strontians alsdann in Lösung bleibt. Die directen Versuche Nr. 59 lieferten, auf letztere Art angestellt, 98,12 und 98,02 statt 100,00. — [illegible]gt man jedoch, gestützt auf die Kenntniss der Löslichkeit des schw[illegible]ren Strontians in saurem und reinem Wasser, eine Correction a[illegible]n man Filtrat und Waschwasser wägt oder misst, so lässt sich[illegible]men genügende Genauigkeit erreichen. Der directe Versuch [illegible]us dem das Einzelne d[illegible] Correction zu ersehen ist, gab 99,77 [illegible],00.

b. Durch Abdampfen.

Verfahren und Genauigkeit, [illegible]t (§. 101. 1 [illegible]

2. *Bestimmung als kohlensc[illegible]*

a. In Lösungen.

Man verfährt genau so, [illegible] saurer Baryt (§. 101. 2. a.) [illegible] schlages §. 72. — Diese [illegible] stens weit genauere, als [illegible]

säure in wässriger Lösung ohne Correction, indem der kohlensaure Strontian in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, so gut wie unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 61 ergab 99,82 anstatt 100,00. — Anwesenheit von Ammonsalzen ist von weniger nachtheiligem Einfluss als bei der Fällung des kohlensauren Baryts.

b. In Salzen mit organischen Sauren.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise. Auch das in Bezug auf die Genauigkeit dort Angeführte gilt hier.

§. 103.

3. Kalk.

a. Auflösung.

Vom Kalk und seinen Verbindungen gilt im Allgemeinen das beim Baryt (§. 101.) Angeführte. Fluorcalcium verwandelt man durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und zerlegt diesen, wenn nöthig, weiter durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Alkali (§. 132).

b. Bestimmung.

Der Kalk wird nach §. 73 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Kalk* gewogen. In erstere Form kann man ihn sowohl durch Abdampfen, als auch durch Präcipitation bringen; in letztere, indem man ihn als oxalsauren, oder geradezu als kohlensauren Kalk fällt, oder durch Glühen. — Kleine Kalkmengen führt man zuweilen anstatt in kohlensauren in kaustischen Kalk über.. — Hat man den Kalk in reinem oder kohlensaurem Zustande, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

[illegible]wefelsauren Kalk:

[illegible]*ch Fällung*: Alle [illegible]alze, deren Säuren in Alkohol löslich [illegible], sofern keine [illegible]en in Alkohol unlöslichen Substanzen [illegible]gen sind.

[illegible] *Abdamp*[illegible]ksalze, deren Säuren flüchtig sind, so[illegible] kein [illegible]lf zugegen ist.

[illegible]Kohle[illegible]

[illegible]: Alle in Wasser löslichen

[illegible] Alle in Wasser oder Salzsäure

[illegible]ischen Säuren.

[illegible]hn die 2. b. am häufigsten an. Sie

giebt nebst der 1. b. die genauesten Resultate. Die 1. a. wendet man in der Regel nur bei Scheidungen des Kalks von anderen Basen, die 2. a. meist nur dann an, wenn es sich darum handelt, Kalk zusammen mit anderen alkalischen Erden von den Alkalien zu trennen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Kalk.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Kalklösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann 2 Raumtheile Alkohol zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Weingeist vollständig aus, trocknet und glüht mässig (§. 53). — Eigenschaften des Niederschlages §. 73. — Bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften fällt das Resultat nur um eine Kleinigkeit zu gering aus. Der directe Versuch Nr. 62 ergab 99,64 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Man verfährt wie unter gleichen Umständen beim Baryt (§. 101. 1. b.). Siehe auch §. 103. 2. b. *α*.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk.*

a. Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon.

Man verfährt nach der beim Baryt angegebenen Methode (§. 101. 2. a.) und trägt Sorge, den Niederschlag nur ganz gelinde, aber einige Zeit hindurch, zu glühen. Eigenschaften des Niederschlages §. 73. Die Methode giebt, richtig ausgeführt, einen kaum nennenswerthen Verlust. Enthält die Lösung Salmiak oder ähnliche Ammonsalze in beträchtlicher Menge, so ist derselbe weit grösser.

Wäscht man nicht mit ammonhaltigem, sondern mit reinem Wasser, so ist derselbe ebenfalls nicht unbeträchtlich. Der directe Versuch Nr. 63 ergab, auf letztere Art ausgeführt, 99,17 statt 100,00.

b. Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon.

α. Man hat ein in Wasser lösliches Kalksalz.

Man setzt der in einem Becherglase befindlichen heissen Lösung kleesaures Ammon im mässigen Ueberschuss, alsdann etwas Ammon zu, so dass die Flüssigkeit nach letzterem riecht, bedeckt das Glas und stellt es mindestens 12 Stunden an einen warmen Ort, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Man giesst jetzt die klare Flüssigkeit vorsichtig und so, dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, durch ein passendes Filter. Sobald sie vollkommen abgelaufen ist, spült man auch den in dem Becherglase zurückgebliebenen Niederschlag auf das Filter und zwar mit heissem Wasser. Man beobachtet dabei stets die Vorsicht, nicht eher eine neue Portion aufzugiessen, als bis die Flüssigkeit vom Filter vollständig abgetropft ist. Am Glase festhaftende Theil-

chen nimmt man mit einer gerade und kurz abgeschnittenen Federfahne weg. Sollte dies nicht vollständig gelingen, so löst man sie in einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung in einem kleinen Gefäss mit Ammon und fügt den entstandenen Niederschlag zum ersten. — Wendet man beim Filtriren die angegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht an, so geht die Flüssigkeit oft trüb durchs Filter. — Nach dem Auswaschen trocknet man das Filter im Trichter, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel und verbrennt alsdann das Filter, an dem man so wenig wie möglich von dem Niederschlage gelassen hat, am Platindraht und so, dass die Asche in die Höhlung des Tiegeldeckels kommt. Man legt nunmehr letzteren verkehrt auf den Tiegel, damit die Filterasche nicht zu dem Niederschlage komme, und erhitzt den Tiegel am Anfange ganz gelinde, alsdann etwas stärker, bis der Boden desselben ganz schwach roth glüht. Bei dieser Temperatur erhält man ihn 10 bis 15 Minuten, lässt erkalten und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den Inhalt des Tiegels, welcher weiss sein muss und kaum einen Stich ins Graue zeigen darf, mit etwas Wasser und prüft dieses nach einiger Zeit mit einem sehr kleinen Streifchen Curcumapapier. Wird dasselbe braun (ein Zeichen, dass man zu stark erhitzt hat), so spült man das Papierchen mit ein wenig Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen reines kohlensaures Ammon hinein, verdampft (am besten im Wasserbade) zur Trockne, glüht ganz gelinde und wägt. Hat das Gewicht zugenommen, so wiederholt man die angeführte Operation und zwar so lange, bis das Gewicht constant bleibt. — Ich bemerke ausdrücklich, dass man sich durch genaues Einhalten der oben in Bezug auf die Art des Glühens gegebenen Regeln des unangenehmen Abdampfens mit kohlensaurem Ammon immer überheben kann. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 73. Diese Methode giebt fast absolut genaue Resultate. Der directe Versuch Nr. 64 ergab 99,99 statt 100,00.

Ist die Menge des erhaltenen oxalsauren Kalkes sehr gering, so ziehe ich es vor, denselben in kaustischen oder in schwefelsauren Kalk zu verwandeln. Um ersteres zu bewerkstelligen glüht man den oxalsauren Kalk in einem kleinen Platintiegel heftig und hinlänglich lang über dem Gasgebläse, — die Ueberführung in schwefelsauren Kalk dagegen vollbringt man am bequemsten nach Schrötter's Methode, indem man den oxalsauren Kalk mit reinem schwefelsaurem Ammon glüht.

Manche Chemiker pflegen den oxalsauren Kalk wohl auch auf einem gewogenen Filter zu sammeln und bei 100° C. getrocknet zu wägen. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag ist nicht, wie oft angenommen wird, CaO, C_2O_3, sondern $CaO, C_2O_3 + aq.$ und muss daher als solcher in Rechnung gebracht werden. Diese Methode ist umständlicher und weniger genau, als die erst angeführte. Der directe Versuch Nr. 65 ergab 100,45 anstatt 100,00.

Anstatt den oxalsauren Kalk als solchen oder in Form von kohlensaurem etc. Kalk zu wägen, kann man die Menge des darin enthaltenen

Kalkes auch maassanalytisch ermitteln und zwar nach zwei ganz verschiedenen Methoden.

a. Man glüht denselben, führt ihn hierdurch in ein Gemenge von kohlensaurem und kaustischem Kalk über und bestimmt die Menge des Kalkes alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode, oder

b. Man bestimmt in dem wohl ausgewaschenen, noch nicht getrockneten oxalsauren Kalk die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137.) und bringt für je 1 Aeq. Oxalsäure ($C_2 O_3$) 1 Aeq. Kalk in Rechnung (Hempel).

Diese beiden maassanalytischen Bestimmungsmethoden geben, richtig ausgeführt, Resultate, welche eben so genau sind als die durch Wägung erhaltenen, vergl. analyt. Belege Nr. 66. Sie sind namentlich dann empfehlenswerth, wenn man eine ganze Reihe von Kalkbestimmungen zu machen hat. — Unter Umständen kann es auch vortheilhaft sein, den Kalk mit einer abgemessenen Menge einer titrirten Lösung von Oxalsäure oder vierfach oxalsaurem Kali zu fällen, abzufiltriren, und im Filtrate die überschüssige Oxalsäure zu bestimmen (Kraut*).

β. *Man hat ein in Wasser unlösliches Kalksalz.*

Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure. Ist die Säure der Art, dass sie hierbei entweicht, wie z. B. Kohlensäure, oder dass sie durch Abdampfen entfernt werden kann, wie z. B. Kieselsäure, so verfährt man nach Entfernung der Säure nach α.; ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei Phosphorsäure, so fällt man den Kalk in folgender Weise aus der sauren Lösung. Man stumpft die vorhandene freie Säure so lange mit Ammon ab, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, löst diesen wieder durch einen Tropfen Salzsäure, fügt einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon und endlich essigsaures Natron zu, lässt absitzen und verfährt im Uebrigen nach α. Die vorhandene freie Salzsäure wird auf diese Weise an die Basen des essigsauren Natrons und oxalsauren Ammons gebunden und deren Säuren, welche den kleesauren Kalk kaum lösen, dafür in entsprechender Menge in Freiheit gesetzt. Man erleidet auf diese Art nur einen sehr geringen Verlust. Der directe Versuch Nr. 67 gab, auf die genannte Weise angestellt, 99,78 statt 100,00.

c. Durch Glühen.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise und trägt Sorge, dass man den Rückstand nach dem Abdampfen mit kohlensaurem Ammon (welches man zweckmässig zweimal vornimmt) nur ganz gelinde glüht. Das in Bezug auf Genauigkeit beim Baryt Erwähnte gilt auch hier. Zur Controle kann man den kohlensauren Kalk in reinen oder schwefelsauren Kalk überführen, siehe b. α.

---

*) Chem. Centralbl. 1856. 816.

§. 104.

4. Magnesia.

a. Auflösung.

Von den Magnesiaverbindungen lösen sich viele in Wasser; die darin unlöslichen werden (mit Ausnahme einiger Silicate und Aluminate) von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Die Magnesia wird nach §. 74 entweder als *schwefelsaure*, als *pyrophosphorsaure* oder als *reine Magnesia* gewogen. Im kaustischen oder kohlensauren Zustande kann dieselbe auch alkalimetrisch bestimmt werden, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsaure Magnesia:
   a. *direct:* Alle Magnesiaverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine sonstige nichtflüchtige Substanz zugegen ist.
   b. *indirect:* Alle in Wasser löslichen Magnesiaverbindungen und solche darin unlösliche, welche sich unter Abscheidung ihrer Säure in Salzsäure lösen (im Falle keine Ammonsalze zugegen sind).
2. Pyrophosphorsaure Magnesia:
   Alle Magnesiaverbindungen ohne Ausnahme.
3. Reine Magnesia:
   a. Magnesiasalze mit organischen Säuren, oder mit leichtflüchtigen unorganischen Sauerstoffsäuren.
   b. Chlormagnesium und die Magnesiaverbindungen, welche sich in dieses verwandeln lassen.

Die directe Bestimmung als schwefelsaure Magnesia ist, wo sie angeht, zu empfehlen. — Die indirecte Bestimmung dient nur bei einigen Trennungen und wird wo möglich vermieden. — Die Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia ist am häufigsten in Gebrauch, namentlich auch bei Scheidung der Magnesia von anderen Basen. Wir werden unten sehen, dass diese Methode früher ohne allen Grund als ungenau bezeichnet worden ist. — Die Bestimmung der Magnesia als reine Magnesia aus dem Chlormagnesium wendet man in der Regel nur zur Trennung der Magnesia von den fixen Alkalien an. — Verbindungen der Magnesia mit Phosphorsäure werden nach §. 134 analysirt.

1. *Bestimmung als schwefelsaure Magnesia.*

a. Directe.

Man setzt zu der Lösung verdünnte reine Schwefelsäure in solcher Menge, dass sie mehr als hinreichend ist, die vorhandene Magnesia zu

binden, verdampft im Wasserbade in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt vorsichtig nach Auflegen des Deckels stärker, bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen, bringt zuletzt über der Lampe eine Zeit lang zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt. Sollten beim stärkeren Erhitzen keine Schwefelsäurehydratdämpfe entweichen, ein Zeichen, dass man nicht genug zugesetzt hat, so lässt man erkalten und fügt eine neue Portion hinzu. — Man erschwere sich die Arbeit nicht durch Zusatz von allzuviel Schwefelsäure, trage Sorge, den Rückstand nicht zu heftig zu glühen und wäge ihn rasch. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Resultate genau.

b. Indirecte.

Man setzt zu der in einem Kolben befindlichen, auf 100° C. erhitzten Magnesialösung klares gesättigtes Barytwasser im Ueberschuss, erhält eine Zeit lang bei einer dem Kochpunkte nahen Temperatur, filtrirt ab, wäscht mit kochendem Wasser vollkommen aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit warmer, etwas verdünnter Salzsäure, wäscht letzteres sorgfältig aus und verfährt alsdann nach a. Sollte sich beim Zusatz der Schwefelsäure ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden (ein Zeichen, dass man die Kohlensäure der Luft bei der Operation nicht hinlänglich von dem Barytwasser abgeschlossen hatte), so kann man entweder absitzen lassen, filtriren und das Filtrat eindampfen, — oder man dampft geradezu ein, wägt, löst in salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden schwefelsauren Baryt ab, bestimmt sein Gewicht (§. 101. 1. a.) und zieht dieses von dem erst erhaltenen ab. — Man erhält ein um ein Geringes zu niedriges Resultat, weil das Magnesiahydrat in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Ausserdem ist die Methode ein wenig zu complicirt, um ganz genaue Resultate zu versprechen.

2. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Magnesialösung mit Salmiak und fügt Ammon in einigem Ueberschuss zu. (Sollte hierdurch, aus Mangel an Salmiak, ein Niederschlag entstehen, so fügt man von diesem Salze noch so viel hinzu, dass er wieder verschwindet.) Alsdann vermischt man die Flüssigkeit mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss, rührt in der Weise um, dass man mit dem Glasstäbchen die Wandungen des Glases nicht berührt (weil sich sonst an den geriebenen Stellen Theile des Niederschlages so fest anlegen, dass sie schwierig zu entfernen sind) und lässt 12 Stunden wohlbedeckt und ohne starkes Erwärmen stehen. Man filtrirt nunmehr ab, bringt den Niederschlag auf das Filter und spült die letzten Partikelchen desselben mittelst einer kleinen Federfahne mit einem Theile der abfiltrirten Flüssigkeit auf das Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung von 8 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht behutsam so lange aus, bis ein

Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man trocknet vollständig, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel (§. 53) und erhitzt ihn, bei aufgelegtem Deckel, anfangs längere Zeit ganz gelinde, zuletzt zum heftigen Glühen. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlage befreit, verbrennt man in der Platinspirale, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt. —

Natur und Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. Die Methode giebt, bei genauer Befolgung obiger Regeln, höchst genaue Resultate. Man hüte sich vor zu kurzem, wie auch vor allzu langem Auswaschen und vergesse nie, dem Waschwasser Ammon zuzufügen.

Die directen Versuche Nr. 68 a. und b ergaben 100,09 und 99,97 statt 100,00.

3. *Bestimmung als reine Magnesia.*

a. In Magnesiasalzen mit organischen oder flüchtigen unorganischen Säuren.

Man erhitzt das Salz in einem verschlossenen Platintiegel anfangs ganz gelinde, allmählich stärker, bis keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt alsdann den Deckel ab, legt ihn an den schief gestellten Tiegel und glüht, bis der Rückstand völlig weiss geworden. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Die Methode giebt um so genauere Resultate, je langsamer man von Anfang erhitzt. In der Regel erhält man ein Geringes zu wenig, weil mit den brenzlichen Producten Spuren des Salzes entweichen. Magnesiasalze mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren (Kohlensäure, Salpetersäure) lassen sich in ähnlicher Art durch blosses Glühen in Magnesia überführen, selbst schwefelsaure Magnesia, in einem Platintiegel der Hitze des Gasgebläses ausgesetzt, verliert ihre Schwefelsäure vollständig (Sonnenschein). Ich kann dies in Betreff kleiner Mengen vollkommen bestätigen.

b. Aus Chlormagnesium.

Man versetzt die eingeengte, in einem Porzellantiegel befindliche Lösung mit reinem, in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd in solcher Menge, dass dessen Sauerstoff mehr als hinreichend ist, alles vorhandene Chlormagnesium in Magnesia zu verwandeln, dampft im Wasserbade ab, trocknet scharf, bedeckt den Tiegel und glüht bei gesteigerter Hitze, bis das entstandene Quecksilberchlorid, sowie der Ueberschuss des Quecksilberoxyds entfernt ist. (Man hüte sich, die beim Glühen entweichenden Dämpfe einzuathmen.) Im Rückstande bleibt Magnesia, welche entweder geradezu im Tiegel gewogen werden kann, oder welche man, sofern es sich um Scheidung von Alkalien handelt, auf einem Filter sammelt, mit heissem Wasser auswäscht, trocknet und glüht (§. 53). In Betreff anderer Methoden, welche denselben Zweck erreichen lassen, vergl. §. 153 B. 4 (17 bis 21).

Dritte Gruppe der Basen.

Thonerde, Chromoxyd, (Titansäure).

§. 105.

1. Thonerde.

a. Auflösung.

Die Thonerdeverbindungen, welche sich nicht in Wasser lösen, werden fast ohne Ausnahme von Salzsäure aufgenommen. In der Natur vorkommende krystallisirte Thonerde (Sapphir, Rubin, Korund), wie auch künstlich dargestellte nach heftigem Glühen, nicht minder viele natürlich vorkommende Thonerdeverbindungen müssen durch Glühen mit kohlensaurem Natron, kaustischem Kali oder Barythydrat zur Lösung in Salzsäure vorbereitet werden. Manche Thonerdeverbindungen, welche der Einwirkung concentrirter Salzsäure widerstehen, lassen sich durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzen, z. B. der gewöhnliche Thon.

b. Bestimmung.

Die Thonerde wird nach §. 75 nur in einer einzigen Form gewogen, nämlich als reine Thonerde. — In diese Form bringt man sie entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen.

Man kann verwandeln in

Reine Thonerde:

a. *durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Thonerdeverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Lösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird.

b. *durch Erhitzen oder Glühen*: α. Alle Thonerdesalze mit leichtflüchtigen Säuren (Chloraluminium, salpetersaure Thonerde etc.). — β. Alle Thonerdesalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmungsarten b. α. und β. können nur dann angewendet werden, wenn keine sonstigen fixen Substanzen vorhanden sind. In den Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Chromsäure bestimmt man die Thonerde nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegebenen Methoden.

Bestimmung als reine Thonerde.

a. Durch Fällung.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, heisse, mässig

verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon im geringen Ueberschuss zu, lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen, giesst die klare über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, ohne jenen aufzurühren, giesst siedendes Wasser ins Becherglas, rührt um, lässt wieder absitzen, wäscht auf diese Art drei Mal durch Decantiren aus, bringt dann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit siedendem Wasser vollends aus, trocknet ihn lange und sehr gut, glüht (§. 52) und wägt. Beim Glühen giebt man am Anfange ganz gelindes Feuer und hält den Tiegel wohl bedeckt, sonst erleidet man leicht durch Umherspritzen, veranlasst durch nicht völlig trockene Beschaffenheit des gummiartigen Thonerdehydrats, Verlust, — zuletzt glüht man stark.

War die Lösung eine schwefelsaure, so bleibt, wenn man nach angegebener Weise verfährt, der Niederschlag leicht schwefelsäurehaltig, man erhält somit ein zu hohes Resultat. Man muss daher den Niederschlag zuletzt der Hitze des Gasgebläses $^1/_4$ Stunde lang aussetzen. Hierdurch wird die zurückgehaltene Schwefelsäure sicher entfernt. Fehlt hierzu die Gelegenheit, so muss man entweder den ausgewaschenen oder auch den mässig geglühten Niederschlag wieder in Salzsäure lösen (was nur durch andauerndes Erwärmen mit starker Säure gelingt) und dann nochmals mit Ammon fällen, oder man muss zunächst das schwefelsaure Salz durch Zersetzen mit salpetersaurem Bleioxyd, von dem man nur einen ganz geringen Ueberschuss zufügt, in salpetersaures verwandeln, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und dann entweder nach a. oder b. verfahren.

Die Eigenschaften des Thonerdehydrates und der geglühten Thonerde siehe §. 75. Die Methode giebt bei Befolgung der angegebenen Regeln sehr genaue Resultate. Wendet man hingegen, namentlich wenn weder Salmiak zugefügt worden, noch überhaupt Ammonsalze zugegen sind, einen bedeutenden Ueberschuss von Ammon an, so kann man sehr beträchtlichen Verlust erleiden. Derselbe wird um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist, und je kürzer die Zeit zwischen Fällen und Abgiessen. — Ein blosses Auswaschen auf dem Filter ist bei der gelatinösen Beschaffenheit des Thonerdehydrates häufig ungenügend, ein blosses Auswaschen durch Decantation liefert sehr viel Waschwasser, daher man zweckmässig beide Methoden, so wie angegeben, vereinigt.

b. Durch Glühen.

α. Man hat Thonerdeverbindungen mit flüchtigen Säuren. Man verdampft, sofern sie in Lösung sind, diese im Wasserbade und bringt den Rückstand oder, im Falle man ein festes Salz hat, geradezu dieses (bei Chloraluminium nach Zusatz von Wasser) in einen Platintiegel und glüht bei anfangs gelinder, allmählich aufs Höchste gesteigerter Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Eigenschaften des Rückstandes

§. 75. Man sehe wohl darauf, dass derselbe rein sei. Fehlerquellen keine.

β. *Man hat ein Thonerdesalz mit einer organischen Säure.* Verfahren genau wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104. 3. a.).

§. 106.

2. Chromoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Chromoxyds lösen sich in Wasser. Das Chromoxydhydrat nebst den meisten in Wasser unlöslichen Chromoxydsalzen werden von Salzsäure aufgenommen. Das Chromoxyd, sowie viele seiner Salze werden durch Glühen in Säuren unlöslich. Hat man sie in diesem Zustande, so müssen sie zur Auflösung in Salzsäure durch Schmelzen mit 3—4 Th. kohlensaurem Natron vorbereitet werden. Die kleine Menge Chrom, welche bei dieser Behandlung durch Einfluss der Luft in Chromsäure übergegangen ist, wird beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in Oxyd zurückgeführt. Zusatz von etwas Alkohol erleichtert diese Reduction bedeutend. Die Auflösung des Chromeisensteins siehe §. 160.

b. Bestimmung.

Das Chromoxyd wird bei directer Bestimmung immer im reinen Zustande gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Es kann aber auch bestimmt werden, indem man es in Chromsäure verwandelt und deren Menge ermittelt, zu welchem Zwecke einfache Gewichts- und Maassmethoden zu Gebote stehen, die bei der Chromsäure beschrieben werden sollen.

Man kann verwandeln in

1. Reines Chromoxyd:
   a. *durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Chromoxydverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Auflösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird, —
   b. *durch Glühen*: α. Alle Chromoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind. — β. Chromoxydsalze mit organischen Säuren.
2. Chromsäure, oder genauer chromsaures Alkali: das Chromoxyd und alle seine Salze.

Die Verbindungen des Chromoxyds mit Chromsäure, Phosphorsäure Borsäure und Kieselsäure werden nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den betreffenden Säuren angegebenen Methoden analysirt.

1. *Bestimmung als Chromoxyd.*

a. Durch Fällung.

Man fügt zu der in einem Becherglase befindlichen, nicht zu concentrirten, auf 100°C. erhitzten Lösung Ammon im geringen Ueberschuss, setzt so lange einer der Kochhitze nahen Temperatur aus, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos (nicht mehr röthlich) erscheint, lässt absitzen, wäscht drei Mal durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser wohl aus, trocknet vollkommen und glüht (§. 52). Es ist nothwendig, beim Glühen die Hitze allmählich zu steigern und den Tiegel bedeckt zu halten, sonst erleidet man leicht bei dem den Uebergang der löslichen Modification des Chromoxyds in die unlösliche bezeichnenden Erglühen durch Umherspritzen Verlust. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 76. Die Methode giebt, wenn die oben angegebenen Regeln genau befolgt werden, sehr gute Resultate.

b. Durch Glühen.

a. Man hat ein Chromoxydsalz mit einer flüchtigen Säure. Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Thonerde (§. 105).

b. Man hat ein Chromoxydsalz mit einer organischen Säure. Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104).

2. *Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure.* (Die Bestimmung der letzteren siehe §. 130.)

Es sind zu diesem Zwecke die folgenden Methoden vorgeschlagen und empfohlen worden.

a. Man versetzt die Lösung des Chromoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, bis zur Wiederauflösung des Oxydhydrats, leitet in die kaltgehaltene Flüssigkeit Chlor, bis die Farbe gelbroth geworden ist, versetzt mit überschüssigem Kali oder Natron, verdampft zur Trockne und glüht im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird hierdurch zersetzt, und der Rückstand besteht somit aus chromsaurem Alkali und Chloralkalimetall (Vohl).

b. Man erhitzt im Silbertiegel Kalihydrat bis zum ruhigen Schmelzen, mässigt die Hitze etwas und trägt die zu oxydirende völlig wasserfreie Chromoxydverbindung ein. Sobald dieselbe vollständig vom Kalihydrat benetzt ist, fügt man kleine Stückchen geschmolzenen chlorsauren Kalis zu. Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff, zugleich färbt sich die Masse immer gelber und endlich wird sie klar und durchsichtig. Vor Verlusten muss man sich sorgfältig hüten (H. Schwarz).

c. Man löst das Chromoxyd in Kali- oder Natronlauge, setzt Bleihyperoxyd in genügendem Ueberschusse zu und erwärmt. Man

erhält eine gelbe Flüssigkeit, in welcher alles Chrom als chromsaures Bleioxyd in alkalischer Lösung ist. Man filtrirt vom überschüssigen Bleihyperoxyd ab, setzt zum Filtrat Essigsäure bis zum Vorwalten und bestimmt das Gewicht des niederfallenden chromsauren Bleioxyds (G. Chancel*).

§. 107.

Anhang zur dritten Gruppe: Titansäure.

Die Titansäure wird stets als solche gewogen; ihre Abscheidung wird entweder durch Fällung oder durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen bewerkstelligt. — Zur Fällung saurer Titansäurelösungen bedient man sich des Ammons, vermeidet einen erheblichen Ueberschuss desselben, lässt den dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag gut absitzen, wäscht ihn durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter vollständig aus, trocknet und glüht nach §. 52. Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so bringt man nach dem ersten Glühen etwas kohlensaures Ammon in den Tiegel, um deren etwaigen Rest sicher zu entfernen. Die geglühte Titansäure ist rasch zu wägen, da sie etwas hygroscopisch ist.

Hat man Titansäure in schwefelsaurer Lösung oder ist sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Masse mit kaltem Wasser in Lösung gebracht, so gelingt es aus der stark verdünnten Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Erneuerung des verdunstenden Wassers die Titansäure vollständig auszufällen, auch lässt sie sich, so abgeschieden, mit reinem Wasser gut auswaschen. Beim Glühen des getrockneten Niederschlages setzt man etwas kohlensaures Ammon zu. Versucht man die gleiche Art der Abscheidung bei verdünnten salzsauren Lösungen, so scheidet sich Titansäure erst dann vollständig ab, wenn man die Flüssigkeit ganz zur Trockne verdampft, auch geht der Niederschlag beim Auswaschen mit reinem Wasser milchig durch's Filter, weshalb man demselben Säure zusetzen muss.

Das Titansäurehydrat, kalt gefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ohne Temperaturerhöhung getrocknet, ist in Salzsäure vollständig, im anderen Falle unvollständig löslich. Die Titansäure, durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen gefällt, ist in verdünnten Säuren nicht löslich. Die geglühte Titansäure löst sich auch in concentrirter Salzsäure nicht, wohl aber bei andauerndem Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure. Am leichtesten gelingt ihre Lösung, wenn man sie mit saurem schwefelsaurem Kali andauernd schmelzt und die Masse mit viel kaltem Wasser behandelt. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron entsteht titansaures Natron, das — mit Wasser behandelt — sau-

*) Compt. rend. 43. 927.

res titansaures Natron zurücklässt, welches sich in Salzsäure löst. — Die Titansäure (TiO_2) besteht aus 61,2 Proc. Titan und 38,8 Proc. Sauerstoff.

Vierte Gruppe der Basen.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd (Uranoxyd).

§. 108.

1. Zinkoxyd.

a. Auflösung.

Viele Zinksalze sind in Wasser auflöslich. Das metallische Zink, das Zinkoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Salze werden von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Das Zinkoxyd wird nach §. 77 stets als solches gewogen. Die Ueberführung in diese Form wird vermittelt entweder durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder aber durch Glühen. — Ausser diesen gewichtsanalytischen Methoden sind verschiedene maassanalytische in Vorschlag und Ausführung gekommen.

Man kann verwandeln in

Zinkoxyd:

a. *durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd:*

Alle in Wasser löslichen Zinksalze, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, und alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *durch Fällung als Schwefelzink:*

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

c. *durch Glühen:*

Salze mit unorganischen flüchtigen Sauerstoffsäuren.

Die letzte Methode ist, was die häufiger vorkommenden Zinkverbindungen betrifft, nur für kohlensaures und salpetersaures Zinkoxyd zu empfehlen. Schwefelzink und schwefelsaures Zinkoxyd lassen sich zwar auch durch Glühen (ersteres bei Luftzutritt) in Zinkoxyd verwandeln, es ist aber zur vollständigen Ueberführung Weissglühhitze erforderlich. Die Methode b. wendet man nur in den Fällen an, in welchen a. unzulässig ist. Sie dient namentlich zur Trennung des Zinkoxyds von anderen Basen. — Zinksalze mit organischen Säuren kann man nicht durch Glühen in Oxyd verwandeln, indem sich hierbei ein wenig Zink

reduciren und verflüchtigen würde. Sind die Säuren flüchtig, so kann man das Zink unmittelbar nach a. bestimmen, sind sie nicht flüchtig, so fällt man dasselbe entweder als Schwefelzink, oder man glüht das Salz ganz gelinde, zieht den Rückstand mit Salpetersäure aus und verfährt mit der Lösung nach a. oder c. Die Analyse des chromsauren, phosphorsauren, borsauren und kieselsauren Zinkoxyds siehe bei den entsprechenden Säuren. — Die maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Zinks kommen namentlich bei technischen Untersuchungen zur Anwendung, siehe unten im speciellen Theile.

Bestimmung als Zinkoxyd.

a. Durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd.

Man erhitzt die mässig verdünnte Lösung in einem geräumigen Gefässe, am besten einer Platinschale, bis fast zum Kochen, fügt tropfenweise kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzu, kocht einige Minuten, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag drei Mal unter Decantation mit Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht ihn nach der §. 53 angegebenen Methode, indem man Sorge trägt, das Filter vor dem Einäschern soviel als möglich vom Niederschlage zu befreien. — Enthält die Auflösung Ammonsalze, so muss man das Kochen so lange fortsetzen, bis nach neuem Zusatz von kohlensaurem Natron die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Bei Gegenwart von viel Ammonsalzen ist man genöthigt, die Flüssigkeit kochend zur Trockne einzudampfen; es ist daher bequemer, in solchen Fällen das Zink als Schwefelzink zu fällen (siehe b.). —

Man vermeide wo möglich einen grossen Säureüberschuss in der Zinklösung, damit das durch die entweichende Kohlensäure entstehende Aufbrausen nicht zu stark sei. — Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit muss man jedesmal durch Zusatz von Schwefelammonium prüfen, ob die Fällung vollständig ist. Es entsteht hierdurch unter allen Umständen ein geringer Niederschlag. Derselbe ist jedoch (vergl. §. 77) bei normalem Verfahren so gering, dass er erst nach vielstündigem Stehen in Gestalt leichter unwägbarer Flocken sichtbar wird und in der Regel vernachlässigt werden kann. Ist er bedeutender, so behandelt man ihn nach b. und addirt das Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds zu dem der Hauptquantität. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 77. — Die erhaltenen Resultate sind bei gelungener Ausführung, der nicht absolut vollständigen Fällung halber, und weil von dem dem Filter noch anhängenden Niederschlage ein Theilchen reducirt und als Metall verflüchtigt werden kann, meist um ein Unbedeutendes zu niedrig. Nicht selten werden in Folge unvollständigen Auswaschens zu hohe Resultate erhalten. In solchen Fällen findet man den Rückstand alkalisch. Man prüfe auch, ob sich derselbe ohne Zurücklassung von

Kieselsäure in Salzsäure löst, was namentlich dann unerlässlich ist, wenn man in einem Glassgefäss gefällt hat.

b. Durch Fällung als Schwefelzink.

Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit Ammon, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, fügt Schwefelammonium im mässigen Ueberschuss hinzu, lässt an einem warmen Orte absitzen, decantirt durch ein Filter, wäscht den Niederschlag drei Mal unter Decantation mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus, indem man stets an einem warmen Orte absitzen lässt, bringt ihn zuletzt aufs Filter und wäscht ihn vollends mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Man legt dann das noch feuchte Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, übergiesst mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss, stellt an einen mässig warmen Ort, bis die Lösung nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, verdünnt mit ein wenig Wasser, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Filter mit heissem Wasser gut aus und fällt die erhaltene Chlorzinklösung nach a.

Aus einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd kann, auch bei Ueberschuss von Essigsäure, wofern nur keine andere Säure zugegen ist, das Zink durch Schwefelwasserstoffgas vollständig oder wenigstens so gut wie vollständig gefällt werden. Nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser behandelt man das Schwefelzink, wie bereits erwähnt. — Vergl. hierzu die Versuche Nr. 69. Kleine Mengen von Schwefelzink lassen sich auch direct in Oxyd überführen, wenn man sie in einem Platintiegel bei Luftzutritt erst längere Zeit gelinde, dann aber möglichst stark glüht.

c. Durch Glühen.

Man erhitzt das Salz im bedeckten Platintiegel anfangs bei gelinder, zuletzt bei möglichst gesteigerter Hitze, bis der Rückstand an Gewicht nicht mehr abnimmt.

§. 109.

2. Manganoxydul.

a. Auflösung.

Viele Manganoxydulsalze werden von Wasser gelöst. Das reine Manganoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. — Die höheren Oxydationsstufen des Mangans lösen sich ebenfalls in Salzsäure. Bei der Auflösung entwickelt sich Chlor, und zwar eine dem Sauerstoff äquivalente Menge, welchen die fragliche Oxydationsstufe mehr enthält als das Manganoxydul. Die Flüssigkeit enthält nach vorhergegangener Erwärmung Manganchlorür.

b. Bestimmung.

Das Mangan wird nach §. 78 entweder als *schwefelsaures Manganoxydul* oder als *Oxyduloxyd* gewogen. In letztere Form bringt man es entweder durch Fällung als Manganoxydulhydrat, oder als kohlensaures Manganoxydul, der zuweilen noch eine Präcipitation als Schwefelmangan oder eine Abscheidung als Manganhyperoxyd vorhergeht, oder endlich geradezu durch Glühen. Hat man das Mangan in einer ganz bestimmten höheren Oxydationsstufe und frei von anderen Körpern, welche beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickeln, so lässt es sich auch maassanalytisch und indirect bestimmen. Die hierzu dienlichen Methoden sind im speciellen Theile unter der Ueberschrift Braunsteinanalyse im Zusammenhange beschrieben.

Man kann verwandeln in:

1. Manganoxyduloxyd:

a. *durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul*:

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, ferner diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, und endlich alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *durch Fällung als Manganoxydulhydrat.*

Alle Manganverbindungen, ausgenommen die Salze mit organischen nicht flüchtigen Säuren.

c. *durch Fällung als Schwefelmangan:*

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

d. *durch Abscheidung als Manganhyperoxyd*:

Alle Manganverbindungen, in deren Lösung nur wenig freie Säure ist, insbesondere essigsaures und salpetersaures Manganoxydul.

e. durch Glühen:

Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans, — Mangansalze mit leicht flüchtigen, sowie solche mit organischen Säuren.

2. Schwefelsaures Manganoxydul:

Alle Oxyde des Mangans, sowie alle Salze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind.

Die Methode 1. e. ist die einfachste und genaueste; wo sie angeht wird sie den anderen vorgezogen. Die Methode 2. ist bequem und schnell zum Ziele führend, kann aber nicht angewendet werden, wenn es sich um absolut genaue Resultate handelt. Die Methoden 1. c. u. d. werden nur angewandt, wenn keine der anderen zulässig ist, die letztere namentlich bei Trennungen des Mangans von anderen Metallen. — Von den beiden ersten Methoden zieht man, bei freigestellter Wahl, a. in der Regel b. vor. Enthält die Manganlösung Zucker oder eine ähnliche nicht flüchtige organische Substanz, so sind beide nicht anwendbar und c. muss gewählt werden. — Im phosphorsauren und borsauren Manganoxydul bestimmt man letzteres entweder nach der Methode 1. b., indem die Salze, aus saurer Lösung durch Kali niedergeschlagen, beim Kochen mit Kaliüber-

schuss vollständig zerlegt werden, — oder nach 1. c. Im kieselsauren Salze bestimmt man das Mangan nach Abscheidung der Kieselsäure (§. 140) nach 1. a. — Chromsaures Manganoxydul zerlegt man nach §. 130. Die Bestimmung des Mangans aus der Menge des beim Kochen seiner Oxyde mit Salzsäure entwickelten Chlors wird namentlich angewandt, um die Oxydationsstufen des Mangans festzustellen und gestattet auch eine Bestimmung des Mangans neben anderen Metallen.

1. *Bestimmung als Manganoxyduloxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul.

Man vollbringt die Fällung genau wie die des kohlensauren Zinkoxyds (§. 108. a.), wäscht auf gleiche Art aus, trocknet den Niederschlag und glüht ihn nach der § 53 angegebenen Methode. Man giebt so lange bei abgenommenem Deckel heftige Hitze, bis der Rückstand an Gewicht sich gleich bleibt. — Man hat dabei das Eindringen reducirender Gase in den Tiegel zu verhindern. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 78. Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dass man das Glühen lange genug fortsetzt und hinlängliche Hitze giebt. — Man prüfe zuletzt den Niederschlag, ob er nicht alkalisch reagirt, und ob er sich ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst.

b. Durch Fällung als Manganoxydulhydrat.

Man fällt in einer Platin- oder Silberschale mit reiner Natron- oder Kalilauge, indem man im Uebrigen wie in a. verfährt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure kocht man eine Zeit lang mit überschüssigem Alkali. — Eigenschaften des Niederschlages §. 78. Genauigkeit und Prüfung des Niederschlages wie bei a.

c. Durch Fällung als Schwefelmangan.

Man versetzt die in einem Kolben enthaltene Lösung mit Salmiak, dann, sofern die Flüssigkeit sauer ist, mit Ammon, bis sie neutral oder ganz schwach sauer reagirt, fügt gelbes Schwefelammonium im mässigen Ueberschuss zu, lässt an einem warmen Orte absitzen, decantirt durch ein Filter, wäscht mit Wasser, dem man ein wenig gelbes Schwefelammonium zugesetzt hat, dreimal durch Decantiren, zuletzt auf dem Filter ohne Unterbrechung vollständig aus, übergiesst das sammt dem feuchten Niederschlage vom Trichter genommene Filter in einem Becherglase mit Salzsäure, erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus und fällt die Lösung nach a.

d. Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd.

Man erwärmt die Lösung des essigsauren Manganoxyduls, oder auch die einer anderen, wenig Säure im Ueberschuss enthaltenden Manganoxydullösung, nachdem man eine genügende Menge essigsauren Natrons

hinzugefügt hat, auf 50 bis 60° C. und leitet Chlorgas ein. Das Mangan schlägt sich vollständig als Hyperoxydhydrat nieder (Schiel, — Rivot, Beudant und Daguin). Man wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet, bringt den Niederschlag in einen Kolben, fügt die Filterasche hinzu, erhitzt mit Salzsäure, filtrirt und fällt nach a. — Den Niederschlag des Hyperoxyds direct durch Glühen in Oxyduloxyd überzuführen, kann ich nicht rathen, da er ausserordentlich leicht alkalihaltig wird. — Die Abscheidung des Mangans als Hyperoxyd durch Verdampfen seiner Lösung in Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes, zuletzt bei 155° C., wird bei den Trennungen besprochen werden.

e. Durch Glühen.

Man erhitzt anfangs im gut bedeckten Platintiegel gelinde, zuletzt bei lose aufgelegtem Deckel möglichst heftig und bei Abhaltung reducirender Gase, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Zur Ueberführung der höheren Oxydationsstufen in Manganoxyduloxyd ist eine länger andauernde und heftigere Hitze (welche man fast nur mit dem Gasgebläse hervorzubringen vermag) erforderlich, als zu der des Oxyduls und Oxyds. — Hatte man Salze mit organischen Säuren, so sehe man wohl darauf, ob alle Kohle verbrannt sei. Ist dies nicht der Fall, so löst man den Rückstand entweder in Salzsäure und fällt nach a., oder man dampft denselben bis zur Oxydation der Kohle wiederholt mit Salpetersäure ab. — Die Resultate fallen bei sorgfältiger Ausführung genau aus, bei mangelhafter muss man auf bedeutende Differenzen gefasst sein. — Bei Zerlegung organischsaurer Salze erhält man aus dem bei Magnesia §. 104 angeführten Grunde meistens eine Kleinigkeit zu wenig.

2. *Bestimmung als schwefelsaures Manganoxydul.*

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia. Man hüte sich vor zu grossem Schwefelsäureüberschuss und trage Sorge, beim Erhitzen nur schwache Glühhitze zu geben. — Eigenschaften des Rückstandes §. 78. Die Resultate fallen in der Regel etwas zu niedrig aus, weil bei irgend heftigem Glühen ein wenig Schwefelsäure entweicht.

§. 110.

3. Nickeloxydul.

a. Auflösung.

Viele Nickeloxydulsalze sind in Wasser auflöslich. Die in Wasser unlöslichen, sowie das reine Oxydul, in seiner gewöhnlichen Modification, werden von Salzsäure ohne Ausnahme aufgenommen. Die von Genth entdeckte, in Octaëdern krystallisirende Modification des Nickeloxyduls löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem sauren schwefelsauren Kali aufgenommen. Das metallische Nickel löst sich beim

Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas langsam auf. Salpetersäure löst dasselbe mit Leichtigkeit. — Schwefelnickel wird von Salzsäure wenig, von Königswasser leicht gelöst. — Nickelhyperoxyd löst sich in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwickelung zu Chlorür.

b. Bestimmung.

Das Nickeloxydul wird nach §. 79 immer im *reinen Zustande* gewogen. Man bringt es in diese Form gewöhnlich durch Fällung als Oxydulhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefelnickel vorhergeht, oder durch Glühen.

Man kann verwandeln in

Nickeloxydul:

a. *Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelnickel:*

Alle Nickelverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen:*

Die Salze des Nickels mit leicht flüchtigen oder in der Hitze zersetzbaren Sauerstoffsäuren (CO_2, NO_5), wie auch solche mit organischen Säuren.

Die Bestimmungsweise c. ist, wenn sie zulässig, namentlich bei den bezeichneten unorganischen Salzen, jeder anderen vorzuziehen. Die Methode a. wird am häufigsten angewendet. Bei Gegenwart von Zucker oder anderen nicht flüchtigen organischen Substanzen ist sie unzulässig, daher man solche entweder vor der Fällung durch Glühen zerstören oder aber die Methode b. wählen muss, welche ausserdem fast nur bei Scheidungen in Anwendung kommt. — Die Verbindungen des Nickeloxyduls mit Chrom-, Phosphor-, Bor- und Kieselsäure werden nach den bei den betreffenden Säuren anzugebenden Methoden analysirt.

Bestimmung als Nickeloxydul.

a. Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat.

Man versetzt die Lösung mit reiner Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, erhitzt eine Zeit lang bis nahe zum Sieden, decantirt drei bis vier Mal, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht (§. 53). Die Fällung wird am besten in einer Platinschale, — bei Anwesenheit von Königswasser, oder bei Ermangelung einer hinlänglich geräumigen, in einer Porzellanschale, weniger gut in Glasgefässen vorgenommen. Gegenwart von Ammonsalzen oder von freiem Ammon beeinträchtigt die Fällung nicht. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 79. Die Methode giebt bei behutsamer Ausführung ganz genaue Resultate. Man achte sorgfältig darauf, dass das Auswaschen vollständig sei, und prüfe

das gewogene Oxydul, ob es nicht alkalisch reagirt und sich in Salzsäure klar löst.

b. Durch Fällung als Schwefelnickel.

Die Ausführung dieser Bestimmungsweise erfordert die grösste Aufmerksamkeit. Man verfährt am besten nach einer der beiden folgenden Methoden.

α. Zu der mässig verdünnten Lösung setzt man, wenn nöthig, Ammon bis zur Neutralität (die Reaction sei eher ein wenig sauer, als alkalisch), fügt dann farbloses, völlig gesättigtes Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht (man vermeide einen zu grossen Ueberschuss), rühre tüchtig um, filtrire durch ein genässtes Filter ab und wasche ohne Unterbrechung mit destillirtem Wasser, dem man einen oder zwei Tropfen farbloses, völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Schwefelammonium zugesetzt hat, vollständig aus. (Filtrat und Waschwasser müssen ganz farblos sein.) Man trocknet alsdann den Niederschlag im Trichter und schüttet ihn, so vollständig wie möglich, in ein Becherglas. Das Filter äschert man in der Platindrahtspirale oder auf einem Tiegeldeckel ein und bringt die Asche zu dem getrockneten Niederschlage. Man übergiesst denselben nunmehr mit concentrirtem Königswasser, digerirt in gelinder Wärme, bis alles Schwefelnickel gelöst ist und der ungelöst bleibende Schwefel rein gelb erscheint, verdünnt, filtrirt und fällt die Lösung nach a. — Eigenschaften des Niederschlages §. 79. Bei sorgfältigem Verfahren fallen die Resultate genau aus. Nimmt man zum Fällen gelbes Schwefelammonium, oder enthält die Lösung freies Ammon, so ist die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit immer mehr oder weniger bräunlich gefärbt und enthält Schwefelnickel, was alsdann (durch Stehenlassen an der Luft) nur schwierig ganz daraus entfernt werden kann. — Würde man den Niederschlag sammt dem Filter mit Königswasser behandeln, so liesse sich aus der erhaltenen Lösung (weil sie organische Substanzen enthielte) das Nickel nicht vollständig durch Kali oder Natron fällen.

β. Man versetzt die etwas angesäuerte Nickellösung mit doppelt-kohlensaurem Ammon, so dass die freie Säure gebunden wird, die Lösung etwas überschüssiges doppelt-kohlensaures Ammon und freie Kohlensäure enthält, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Sobald das Nickel ausgefällt ist, was sehr leicht erfolgt, filtrirt man ab und behandelt den Niederschlag wie in *α*.

c. Durch Glühen.

Man verfährt wie bei Mangan §. 109.

§. 111.

4. Kobaltoxydul.

a. Auflösung.

Das Kobaltoxydul und seine Verbindungen, sowie das metallische Kobalt, verhalten sich zu Lösungsmitteln wie die entsprechenden Nickelverbindungen. Das von Schwarzenberg kürzlich in mikroskopischen Octaëdern erhaltene Kobaltoxyduloxyd löst sich nicht in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure und in schmelzendem sauren schwefelsauren Kali.

b. Bestimmung.

Die genaue Bestimmung des Kobalts ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, da es sich, wie Fremy gezeigt hat, durch Alkalien nicht als reines Kobaltoxydulhydrat fällen lässt, wie man früher annahm. Der dafür gehaltene Niederschlag enthält nicht allein stets kleine Mengen der Säure, sondern auch nicht unbeträchtliche Theile des Alkalis, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. — Ich hoffte dasselbe nach der Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoffgases durch Auskochen mit Wasser entfernen zu können, aber auch dies gelingt nicht. Das wiederholt ausgekochte Metallpulver bräunt Curcuma immer noch stark, wenn man es eine Zeit lang damit in Berührung lässt. — Man muss in Folge dieses Umstandes bei genauen Kobaltbestimmungen diese ältere Methode ganz verlassen.

Die besten Formen, in welche das Kobaltoxydul zum Behufe der Wägung übergeführt wird, sind das *metallische Kobalt*, das *Kobaltoxyduloxyd*, das *schwefelsaure Kobaltoxydul* und das *salpetrigsaure Kobaltoxydkali*. Der Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul geht häufig eine Fällung als *Schwefelkobalt* voraus.

Man kann verwandeln:

1. In metallisches Kobalt: alle Kobaltsalze, welche durch Wasserstoffgas unmittelbar reducirt werden können (Chlorkobalt, salpetersaures, kohlensaures Kobaltoxydul etc.).
2. In Kobaltoxyduloxyd (Co_2O_3, CoO): Kobaltoxyd und salpetersaures Kobaltoxydul.
3. In schwefelsaures Kobaltoxydul: alle Kobaltverbindungen, ohne Ausnahme.
4. In salpetrigsaures Kobaltoxydkali: alle Kobaltverbindungen, welche sich in Wasser oder Essigsäure lösen.

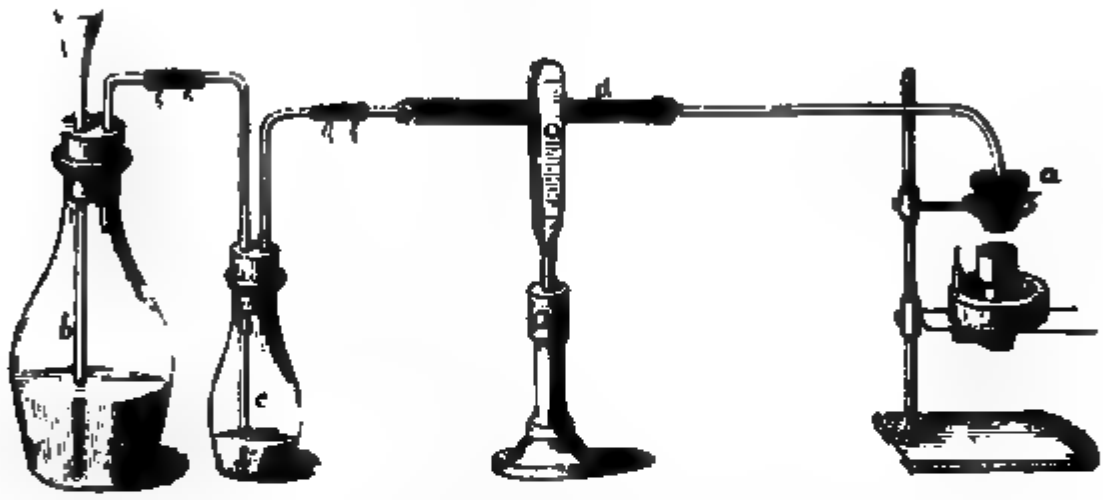
1. *Bestimmung als metallisches Kobalt.*

Man verdampft die Auflösung des Chlorkobalts oder salpetersauren Kobaltoxyduls (welche frei von Schwefelsäure und von Alkali sein muss)

in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel, welcher in der Mitte eine kleine Oeffnung hat, leitet durch diese einen mässigen Strom trockenen, reinen Wasserstoffgases und erhitzt alsdann den Tiegel anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, zuletzt zum heftigen Glühen. Hält man die Reduction für beendigt, so lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, wägt, glüht auf dieselbe Art nochmals und beendigt den Versuch erst dann, wenn die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. — Resultate genau. Eigenschaften des Kobalts §. 80.

Die Einrichtung des Apparates zeigt Fig. 61.

Fig. 61.



a ist der die Kobaltverbindung enthaltende Tiegel, *b* die Entwickelungsflasche, *c* enthält englische Schwefelsäure, *d* Chlorcalcium.

2. *Bestimmung als Kobaltoxydultoxyd.*

Man glüht das salpetersaure Kobaltoxydul oder reine Kobaltoxyd heftig bis zu völlig constant bleibendem Gewicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 80. — Resultate genau.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul.*

a. Durch directe Ueberführung.

Enthält eine Lösung schwefelsaures Kobaltoxydul, so verdampft man dieselbe geradezu, enthält sie eine flüchtige Säure, nach Zusatz einer geeigneten Menge Schwefelsäure (dieselbe sei im Ueberschuss, aber nur in geringem). Das Abdampfen geschieht entweder von vorn herein, oder wenigstens gegen Ende in einer Platinschale oder einem Platintiegel. Man erhitzt zuletzt vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur, die man gegen Ende bis zum gelinden Rothglühen verstärkt, bis keine Dämpfe mehr entweichen und das Gewicht des Tiegels constant bleibt.

Nach dem Wägen behandelt man das Salz mit heissem Wasser. Sollte sich der Rückstand nicht völlig lösen (ein Zeichen, dass das Salz basisch geworden ist), so löst man ihn in Salzsäure, bestimmt in dieser Lösung die Schwefelsäure nach §. 132 und findet dann die Menge des

Kobaltoxyduls aus der Differenz. — Resultate genau. — Eigenschaften des schwefelsauren Kobaltoxyduls §. 80.

b. Durch vorhergehende Fällung als Schwefelkobalt.

Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak, fügt Ammon hinzu bis eben zum Vorwalten, vermischt mit Schwefelammonium, so lange ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen, decantirt mehrmals unter jedesmaligem Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium zum aufgegossenen Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, trocknet und verfährt nach der bei Schwefelnickel (§. 110) angegebenen Weise, um das Kobalt wieder in Auflösung zu bekommen. — In der erhaltenen Lösung, welche stets schwefelsäurehaltig ist, bestimmt man das Kobalt nach 3. a. Dabei ist zu beachten, dass man die Königswasser enthaltende Flüssigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen und den Rückstand dann erst mit wenig Wasser in die Platinschale bringen muss. — Die Fällung mit Schwefelammonium schliesst keine Fehlerquelle ein. — Eigenschaften des Schwefelkobalts §. 80.

4. *Bestimmung als salpetrigsaures Kobaltoxydkali* (hauptsächlich bei Trennungen in Anwendung kommend).

Man versetzt die nicht zu verdünnte Kobaltlösung (höchstens 300 Wasser auf 1 Kobaltoxydul) mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali, fügt Essigsäure zu und zwar etwas mehr als erforderlich, um den anfangs entstandenen Niederschlag zu lösen, der von dem im salpetrigsauren Kali enthaltenen freien und kohlensauren Kali hervorgebracht ist. Man bedeckt das Becherglas mit einer flachen Glasschale und lässt es 12—24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Man filtrirt den gelben Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer wässrigen Auflösung von neutralem essigsauren Kali (welche 10 Proc. Salz enthält) vollständig aus, verdrängt schliesslich die noch anhängende Lösung des essigsauren Kalis durch Weingeist von 80 Proc., trocknet den Niederschlag bei 100° C. und wägt. — Resultate sehr befriedigend. (A. Stromeyer)*). Eigenschaften des Niederschlages §. 80.

§. 112.

5. Eisenoxydul.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyduls lösen sich in Wasser. Das reine Eisenoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Verbindungen,

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 96. 218.

werden von Salzsäure fast ohne Ausnahme aufgenommen. Die Lösungen enthalten, wenn sie nicht bei völlig abgehaltener Luft und mit absolut luftfreien Lösungsmitteln bereitet werden, stets mehr oder weniger Chlorid. Handelt es sich darum, die Verbindungen in der Art aufzulösen, dass jede Oxydation des Oxyduls vermieden wird, so nimmt man die Auflösung in einem Kölbchen vor, durch welches man einen langsamen Strom von kohlensaurem Gase leitet, in dem man dann die Lösung auch erkalten lässt. — Einige in der Natur vorkommende Verbindungen müssen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden, um sie erfolgreich mit Salzsäure behandeln zu können. — Die so erhaltenen Lösungen enthalten alsdann einen grossen Theil des Eisens als Chlorid. — Das metallische Eisen löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff zu Chlorür oder schwefelsaurem Oxydul, in warmer Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd, in Königswasser zu Chlorid.

b. Bestimmung.

Die Menge des Eisenoxyduls in einer Verbindung kann entweder durch Ueberführung desselben in Oxyd und Wägen desselben oder mittelst Maassanalyse bestimmt werden. — Beide Methoden sind in allen Fällen ausführbar. — Die Bestimmung des Eisenoxyduls aus der Quantität des Goldes, welche es aus Goldchlorid zu reduciren vermag, soll im Anhange zu §. 112 und 113 besprochen werden.

1. *Bestimmung als Eisenoxyd.*

Man verwandelt die Oxydullösung in Oxydlösung und verfährt alsdann wie §. 113 gezeigt werden wird. Zuweilen und zwar in den beim Eisenoxyd anzugebenden Fällen, sowie namentlich auch bei Scheidungen des Eisenoxyduls von anderen Oxyden, wird das Eisenoxydul zuerst als Schwefeleisen gefällt. Das Verfahren hierbei kommt mit dem beim Eisenoxyd (§. 113) anzugebenden völlig überein. Es bleibt sonach hier nur zu besprechen, auf welche Weise man das Eisenoxydul in seinen Lösungen oxydirt. Man verfährt am besten folgendermaassen.

Die in einem Kolben befindliche Oxydullösung versetzt man mit etwas Salzsäure, sofern sie nicht schon solche enthält, fügt etwas Salpetersäure hinzu und erwärmt längere Zeit bis zum anfangenden Kochen. Ob die Menge der Salpetersäure hinreichend war, erkennt man leicht an der Farbe der Lösung. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bringt keinen Nachtheil, es ist jedoch der nachherigen Fällung halber unklug, eine allzugrosse Menge zuzusetzen. Bei concentrirten Lösungen entsteht beim Zusatz der Salpetersäure eine dunkelbraune, beim Erwärmen verschwindende Färbung. Es wird daran erinnert, dass diese der Auflösung des gebildeten Stickoxyds in noch nicht zersetzter Oxydullösung ihr Entstehen verdankt.

Auch durch Einleiten von Chlorgas, Zusatz von Chlorwasser bis zum Vorwalten oder Erhitzen der salzsauren Lösung mit chlorsaurem Kali kann die Ueberführung des Oxyduls in Oxyd bewerkstelligt werden.

2 *Bestimmung durch Maassanalyse.*

a. Verfahren von Marguerite.

Das Princip desselben ist folgendes. Setzt man zu Eisenoxydullösung, welche überschüssige Säure enthält, übermangansaures Kali, so wird jene oxydirt, dieses reducirt. [$10\,FeO, SO_3 + 8\,SO_3 + KO, Mn_2O_7 = 5(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + KO, SO_3 + 2(MnO, SO_3)$.] Hat man nun eine Auflösung von übermangansaurem Kali, von der man weiss, wie viel Eisen man mit 100 CC. aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überzuführen vermag, so kann man damit ein unbekanntes Quantum Eisen leicht bestimmen; man bringt es nämlich zuerst als Oxydul in saure Lösung, oxydirt diese genau und bestimmt, wie viel Cubikcentimeter der Auflösung von übermangansaurem Kali man hierzu verbraucht hat.

α. Titrirung der Lösung.

Da die Darstellung der Lösung des übermangansauren Kalis (die ich der Kürze wegen Chamäleonlösung nennen will) im §. 65. 3. bereits besprochen ist, so können hier sogleich die Methoden angeführt werden, welche geeignet sind, den Wirkungswerth der in Betreff ihres Gehaltes noch unbekannten Flüssigkeit festzustellen. Man kann hierzu eine der drei folgenden Methoden wählen, auch eine und die andere anwenden, um so eine Controle der Richtigkeit zu erlangen.

Da sich die Chamäleonlösung auch beim sorgfältigsten Aufbewahren allmählich, wenn auch nur wenig, zersetzt, so muss jeder Versuchsreihe, die an einem anderen Tage vorgenommen wird, eine neue Titrirung vorausgehen.

aa. Titrirung auf metallisches Eisen.

Man wägt etwa 0,2 Grm. dünnen, blanken und rostfreien Klaviersaitendraht genau ab, bringt ihn in einen kleinen langhalsigen Kolben, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure und ebensoviel Wasser hinzu, und verschliesst den Kolben mit einem Korke, in welchen eine einmal rechtwinklig gebogene Glasröhre gepasst ist. Man befestigt den Kolben in schiefer Lage mittelst eines Retortenhalters, so dass der äussere Schenkel des Glasrohres abwärts gerichtet ist, und erhitzt alsdann die Flüssigkeit zum gelinden Sieden. Sobald sich alles Eisen gelöst hat, nimmt man den Stopfen ab, füllt den Kolben mit destillirtem Wasser bis zu zwei Dritteln voll, kühlt ihn durch Einstellen in kaltes Wasser vollends ab, bestreicht den Rand mit einer dünnen Talgschicht, giesst alsdann den Inhalt vorsichtig in ein etwa 400 CC. fassendes Becherglas aus und spült wiederholt mit kaltem Wasser nach. Die Gesammtmenge der Flüs-

sigkeit betrage etwa 200 CC. Das dieselbe enthaltende Becherglas stellt man auf ein Blatt weisses Papier.

Mittlerweile hat man die 30 CC. fassende, in $^1/_{10}$ CC. getheilte Gay-Lussac'sche oder Geissler'sche Bürette (§. 22. Fig. 19 und 20) bis an den Nullpunkt mit Chamäleonlösung gefüllt, von der man eine hinlängliche Quantität von vollkommen gleichmässiger Mischung vorräthig haben muss.

Man tröpfelt jetzt die Chamäleonlösung zur Eisenlösung, die man mit einem Glasstabe fortwährend umrührt. Anfangs verschwinden die rothen Tropfen sehr rasch, allmählich langsamer. Die Flüssigkeit, welche im Beginne fast farblos war, wird nach und nach gelblich. Sobald die Tropfen langsamer verschwinden, setzt man die Chamäleonlösung sehr behutsam und in einzelnen Tropfen zu, bis die Flüssigkeit durch den letzten Tropfen eine schwache, aber unverkennbare, beim Umrühren bleibende röthliche Farbe zeigt, welchen Punkt man, selbst bei geringer Uebung, sehr leicht und sicher trifft. Sobald die Flüssigkeit in der Bürette hinlänglich zusammen geflossen ist, liest man ab und notirt die Zahl der verbrauchten CC. — Das Ablesen (§. 22) muss mit grosser Genauigkeit geschehen, so dass mindestens in Betreff der $^1/_{10}$ CC. kein Zweifel herrscht.

Hat man zu 0,2 Grm. Eisen 20 bis 30 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so ist der Concentrationsgrad der letzteren für die meisten Eisenbestimmungen gerade recht, — hat man viel weniger gebraucht, so ist die Lösung zu concentrirt. Man bringt daher den ganzen Vorrath durch Zugiessen einer entsprechenden Wassermenge zum annähernd richtigen Concentrationsgrad und wiederholt den vorher beschriebenen Versuch mit einer neuen Menge Eisen. — Hat man zu 0,2 Eisen viel mehr als 30 CC. Chamäleonlösung verwandt, so ist die Lösung zwar nicht unbrauchbar, aber das Arbeiten damit wird in dem Maasse langwieriger und unbequemer, als ihr Concentrationsgrad von dem oben angegebenen abweicht.

Nachdem der Versuch mit der Chamäleonlösung von annähernd richtiger Concentration beendigt ist, berechnet man, welche Menge Eisen sich mit 100 CC. Chamäleonlösung aus Oxydul in Oxyd überführen lässt. Es geschieht durch einen einfachen Regel de Tri Ansatz. Hätte man z. B. zu 0,210 Grm. Eisen 23,5 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so wird derselbe also:

$$23{,}5 \text{ CC.} : 0{,}210 \text{ Grm.} = 100 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$$
$$x = 0{,}8936 \text{ Grm.}$$

Da von der Richtigkeit der Titre-Stellung die Genauigkeit aller mit der Chamäleonlösung vorzunehmenden Bestimmungen abhängt, so lasse man es bei einem Versuche nicht bewenden, sondern wiederhole denselben noch einmal.

Da auch der reinste Eisendraht nicht aus chemisch reinem Eisen besteht, sondern etwas Kohlenstoff enthält, so kann man bei Analysen, bei welchen es sich um einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit

handelt, die abgewogene Eisendrahtmenge dadurch auf reines Eisen reduciren, dass man sie mit 0,997 multiplicirt. Man geht dabei von der durchschnittlich richtigen Voraussetzung aus, dass der Draht 0,3 Proc. fremde Bestandtheile enthalte.

Stimmen bei der Titre-Stellung die Resultate in der Art überein, dass die Eisenmengen, welche 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen, bei einer Quantität von etwa 1 Gramm nur um 1 bis 3 Milligramme von einander abweichen, so sind die Resultate vollkommen befriedigend. Ist die Differenz bedeutend grösser, so ist es nothwendig, noch einen dritten Versuch anzustellen.

Anstatt verdünnter Schwefelsäure kann man zum Auflösen des Eisens auch verdünnte Salzsäure anwenden, doch muss man dann um so vorsichtiger sein, dass die Lösung beim Titriren nicht zu concentrirt und nicht warm sei, sonst entwickelt sich Chlor und der Versuch wird weniger genau. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an, wird trüb und setzt einen braunen Niederschlag (Manganhyperoxyd und Eisenoxyd) ab. Diese Erscheinungen können auch dann eintreten, wenn man die Chamäleonlösung zu rasch oder bei mangelnder Bewegung der Eisenlösung zusetzt. Es ist am besten, Versuche, bei denen sich solche Abnormitäten gezeigt haben, zu verwerfen. — Der Umstand, dass die durch den letzten Tropfen geröthete Lösung sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, darf nicht befremden; es geschieht dies stets, denn eine verdünnte Lösung von freier Uebermangansäure hält sich nicht lange unzersetzt.

bb. Titrirung auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon.

Man wägt von dem nach §. 65. 4. dargestellten reinen Salze, nachdem man die Krystalle zerrieben und zwischen glattem Fliesspapier gepresst hat, etwa 1,4 Gramm auf's Genaueste ab, löst sie in etwa 200 CC. destillirtem Wasser, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu und verfährt im Uebrigen wie in aa.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon genau $^1/_7$ seines Gewichtes Eisen enthält, so wird die zur Feststellung des Wirkungswerthes von 100 CC. Chamäleonlösung erforderliche Rechnung sehr einfach. Hätten wir z. B. zu 1,400 Gramm des Eisensalzes 25 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so würde sie also

$$\frac{1,4}{7} = 0,2$$

$$25 : 0,2 = 100 : x$$

$$x = 0,8$$

War das Salz unrein, enthielt es z. B. dem Eisenoxydul isomorphe Basen (Manganoxydul, Magnesia etc.), oder war es oxydhaltig oder feucht, so erhält man den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch, weil man alsdann in der Salzmenge, deren Beziehung zur Chamäleonlösung

festgestellt worden ist, einen höheren Eisenoxydul-, beziehungsweise Eisen-Gehalt voraussetzt, als solcher in Wirklichkeit vorhanden ist.

cc. Titrirung auf Oxalsäure.

Die Grundlage dieses Verfahrens ist folgende:

Tröpfelt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten warmen Auflösung von Oxalsäure Chamäleonlösung, so oxydirt die frei werdende Uebermangansäure die Oxalsäure sofort zu Kohlensäure ($5\,C_2O_3 + 3\,SO_3 + KO, Mn_2O_7 = 10\,CO_2 + 2\,MnO, SO_3 + KO, SO_3$). Zur Oxydation von 1 Aeq. Oxalsäure und 2 Aeq. Eisen (im Zustande des Oxyduls) sind somit gleiche Mengen Uebermangansäure erforderlich, und es entsprechen demnach in dieser ihrer Beziehung zu Uebermangansäure 63 Theile (1 Aeq.) krystallisirte Oxalsäure 56 Theilen (2 Aeq.) Eisen.

Durch Auflösen von 63 Gramm reiner krystallisirter Oxalsäure (§. 65. 1.) zu 1 Liter Wasser erhält man nun die sogenannte Normaloxalsäurelösung, von der bei der Acidimetrie und Alkalimetrie häufig Gebrauch gemacht wird. Verdünnt man 100 CC. derselben zu 1 Liter, so bekommt man eine 10 Mal verdünntere Lösung, welche für vorliegende Zwecke gerade geeignet ist. Man bringt 50 CC. derselben, entsprechend 0,315 Grm. krystallisirter Oxalsäure oder 0,28 Grm. Eisen in einen Kolben, verdünnt mit ungefähr 100 CC. Wasser, fügt 6 bis 8 CC. concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf etwa 60° C. Man stellt jetzt den Kolben auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umschwenken die Chamäleonlösung aus der Bürette hinzu. Wenn man genau nach Angabe verfährt, verschwinden die rothen Tropfen im Anfang sehr schnell, später längere Zeit hindurch augenblicklich, ohne dass sich der mindeste Chlorgeruch *) wahrnehmen lässt. Sobald die Tropfen anfangen langsamer zu verschwinden, tröpfelt man sehr vorsichtig zu, und es gelingt alsdann sehr leicht, die Endreaction, welche in der farblosen Flüssigkeit besonders schön eintritt, durch den letzten Tropfen Chamäleonlösung hervorzurufen. Die verbrauchten Cubikcentimeter derselben entsprechen 0,28 Grm. Eisen.

War die Oxalsäure nicht vollkommen trocken oder nicht ganz rein, so findet man natürlicherweise den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch.

Von diesen drei Methoden, den Titre der Chamäleonlösung festzustellen, ist die erste die ursprünglich von Marguerite angegebene. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon hat Fr. Mohr, die Oxalsäure Hempel zuerst angewandt. Alle drei Verfahrungsweisen liefern, wenn genau gearbeitet wird, und die Präparate absolut rein und trocken sind, gute und übereinstimmende Resultate.

*) Die Lösung des übermangansauren Kalis enthält viel Chlorkalium.

Für mich ist die erste Methode die beruhigendste, weil sie die unmittelbarste ist und weil man höchstens darüber im Zweifel sein kann, ob die Voraussetzung, der Draht enthalte 99,7 Proc. Eisen, auch ganz richtig sei, ein Zweifel, der aber nicht sehr belangreich ist, denn um mehr als $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ Proc. wird man sich hierbei nie irren. Die Anwendung der beiden anderen Methoden ist aber, wie leicht ersichtlich, etwas bequemer, weil man bei Benutzung der zweiten das Lösen des Eisens etc. spart und beim Gebrauch der dritten gar nicht zu wägen braucht.

Hat man sehr verdünnte Eisenlösungen zu prüfen, z. B. eisenhaltige Mineralwasser, deren Gehalt an Eisenoxydul man durch directe Oxydation mit Chamäleonlösung sehr annähernd und überaus rasch bestimmen kann, so muss man sich einer ganz verdünnten Chamäleonlösung bedienen, z. B. einer solchen, von welcher 100 CC. 0,1 Grm. Eisen entsprechen.

Bei solchen Titrirungen kommt der Umstand, dass zum Färben von reinem angesäuerten Wasser eine gewisse Menge Chamäleonlösung erforderlich ist (welcher bei Verwendung concentrirterer Chamäleonlösung ohne Belang ist), schon wesentlich in Betracht, denn von einer so verdünnten Chamäleonlösung braucht man in der That eine messbare Quantität, um der anzuwendenden Wassermenge die gewünschte röthliche Färbung zu geben.

Man stellt sich daher entweder bei der Ermittelung des Titres eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung von Eisen oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon dar, welche etwa eben so viel Eisen enthält, als man bei dem zu prüfenden Mineralwasser voraussetzt, und verwendet bei Feststellung des Titres und bei der Prüfung der eisenhaltigen Flüssigkeit gleiche Volumina, — oder man ermittelt durch besondere Versuche die $^1/_{10}$ CC. Chamäleonlösung, welche erforderlich sind, um einem der beim Titriren dienenden und der zu prüfenden Eisenoxydullösung gleichen Volumen reinen angesäuerten Wassers die gewünschte blassrothe Färbung zu geben. Die so gefundenen $^1/_{10}$ CC. werden alsdann von den beim Titriren und Prüfen verbrauchten Raumtheilen der Chamäleonlösung abgezogen, und so die Volumina der zur Oxydation des Eisenoxyduls wirklich verwendeten Chamäleonlösung mit voller Sicherheit ermittelt.

β. *Ausführung des Versuches.*

Dieselbe ergiebt sich aus α. von selbst. Man löst die auf Eisenoxydul zu prüfende Verbindung, wenn nöthig unter Anwendung eines Kohlensäurestromes (§. 112. a.), in Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, verdünnt in geeigneter Weise (wenn es sich thun lässt, etwa so, dass die Lösung einer ungefähr 0,2 Grm. Eisen enthaltenden Substanz, auf etwa 200 CC. gebracht wird), setzt, wenn freie Säure in genügender Menge noch nicht zugegen ist, ungefähr 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu, tröpfelt aus der Bürette Chamäleonlösung zu, bis zur beginnenden Röthung der Flüssigkeit, und liest dann wieder ab. Da der

Titre der Chamäleonlösung bekannt ist, so ergiebt sich die Menge des Eisenoxyduls durch die einfachste Rechnung. — Gesetzt 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen 0,98 Eisen, und zur Oxydation des gesuchten Eisenoxyduls waren erforderlich 25 CC., so erhalten wir den Ansatz:

$$100 : 0{,}98 = 25 : x$$
$$x = 0{,}245.$$

Somit waren 0,245 Grm. Eisen im Zustande des Oxyduls vorhanden.

Wie man zu verfahren habe, wenn die Lösung neben Eisenoxydul Oxyd enthält, wird, sofern man den Eisengehalt im Ganzen kennen lernen will, in §. 113, sofern man die Menge des Oxyds und des Oxyduls ermitteln will, im fünften Abschnitt gezeigt werden.

b. Verfahren von Penny (später empfohlen von Schabus).

Setzt man zu einer stark sauren Eisenoxydullösung zweifach chromsaures Kali, so wird das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, während die Chromsäure in Chromoxyd übergeht. ($6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + C_2O_3$.)

Löst man nun 0,1 Aeq. zweifach chromsaures Kali = 14,867 Grm. zu 1 Liter Flüssigkeit, so kann man damit 0,6 Aeq. = 16,8 Grm. Eisen aus Oxydul in Oxyd verwandeln, und 50 CC. obiger Lösung entsprechen somit 0,84 Grm. Eisen.

Man achte wohl darauf, dass das saure chromsaure Kali vollkommen rein sei, erhitze es in einem Porzellantiegel bis es eben geschmolzen ist, lasse es unter dem Exsiccator erkalten und wäge dann ab. — Ausser der genannten Lösung bereitet man sich auch eine zehnfach verdünnte Lösung, welche somit im Liter 0,01 Aeq. saures chromsaures Kali enthält.

Sehr zu empfehlen ist es, die fertige Lösung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem man mit Hülfe derselben eine bekannte Menge zu Oxydul gelösten reinen Eisens (siehe §. 112. 2. a. α. aa) oxydirt.

Bei der Ausführung verdünnt man die Oxydullösung hinlänglich, versetzt mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge und tröpfelt alsdann unter Umrühren die Lösung des chromsauren Kalis aus der Bürette zu. Die fast farblose Lösung wird bald anfangs hell, allmählich dunkler chromgrün. Man nimmt nun von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden feinen Glasstabes einen Tropfen heraus und vereinigt ihn mit einem Tropfen einer Lösung von Ferridcyankalium, deren man viele auf einen Porzellanteller gesprengt hat. Ist die entstehende Blaufärbung noch dunkel, so braucht man mit dem weiteren Zufügen der chromsauren Kalilösung noch nicht ängstlich zu sein, fängt sie aber an schwach zu werden, so setzt man behutsamer zu, und zuletzt prüft man nach Zusatz von je zwei oder je einem Tropfen. Sobald keine Blaufärbung mehr eintritt, ist die Oxydation beendigt. — Da die Reaction so empfindlich ist, so lässt sich der Punkt auf einen Tropfen genau mit Leichtigkeit treffen. Während man

am Anfange ganz kleine Tröpfchen der Lösung zur Prüfung verwendet (um den hierdurch entstehenden Substanzverlust möglichst gering zu machen), nimmt man zulezt grössere Tropfen, damit man die Reaction recht deutlich sehen kann, und beobachtet erst nachdem die Tropfen einige Zeit in Berührung sind. — Die Genauigkeit der Resultate wird gesteigert, wenn man von der concentrirteren Lösung von chromsaurem Kali nur so lange zusetzt, bis die Oxydation fast beendigt ist, dann aber bis zum Schlusse die zehnfach verdünnte anwendet.

Bringt man von der eisenhaltigen Substanz genau 0,84 Grm. in Lösung, so geben die verbrauchten halben CC. der concentrirteren Lösung die Procente, die der verdünnteren die Zehntelprocente von im Zustande des Oxyduls vorhandenem reinen Eisen an. — Wie bei Anwesenheit von Oxyd zu verfahren ist, wird in §. 113 gesagt werden. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so kann sich braunes chromsaures Chromoxyd bilden, auf welches die Eisenoxydullösung nicht mehr desoxydirend wirkt.

Von den beiden Maassmethoden hat die erste den wesentlichen Vorzug, dass man ohne besondere Prüfung die Beendigung der Oxydation an der eintretenden Röthung der Flüssigkeit wahrnimmt, während der zweiten der zukommt, dass sich die Lösung des chromsauren Kalis billig und bequem beschaffen und unverändert aufbewahren lässt.

§. 113.

6. Eisenoxyd

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyds lösen sich in Wasser, das reine Eisenoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben, werden meist von Salzsäure aufgenommen. In manchen Fällen geht die Lösung schwierig von Statten, daher man die Verbindung im feinzertheilten Zustande und die Salzsäure concentrirt anwenden muss. Man nimmt alsdann die Auflösung in einem Kolben vor und beschleunigt sie durch andauerndes Erwärmen, welches oft viele Stunden lang fortgesetzt werden muss. Erhitzung bis zum Kochen ist zweckwidrig. — In Salzsäure unlösliche Eisenerze werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.

b. Bestimmung.

Das Eisenoxyd wird nach §. 81 immer als solches gewogen. Es kann ausserdem mittelst indirecter Methoden und endlich, nach vorhergegangener Reduction zu Oxydul, mittelst Maassanalyse bestimmt werden. — Das Ueberführen in Oxyd geschieht entweder durch Fällung als

Man hat daher in solchem Falle die Flüssigkeit mittelst einer Säure fast zu neutralisiren, bevor man mit Schwefelammonium fällt.

c. Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Eisenoxydlösung tropfenweise mit sehr verdünntem Ammon, bis sich ein kleiner Theil des Eisens als Oxydhydrat niedergeschlagen hat, und erwärmt alsdann gelinde, um zu sehen, ob der Niederschlag wieder gelöst wird oder nicht. Wird er gelöst, so fügt man von Neuem einige Tropfen verdünnten Ammons zu und verfährt auf dieselbe Weise, wird er nicht gelöst und zeigt die Flüssigkeit noch braunrothe Farbe, so sind die zur weiteren Fällung erforderlichen Bedingungen erfüllt; ist hingegen die Flüssigkeit farblos, so ist zuviel Ammon hinzugefügt worden, daher man behutsam wieder zuerst etwas Salzsäure, dann neuerdings Ammon hinzusetzt, bis der bezeichnete Punkt erreicht ist. Man fügt alsdann eine ganz neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammon hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde, lässt vollständig erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, zuletzt mit warmer Ammonflüssigkeit aus, wodurch der Niederschlag, indem er seine Säure grösstentheils verliert, dunkler wird, trocknet endlich das Filter im Trichter und führt den Niederschlag durch Glühen (§. 53) in Eisenoxyd über. — Das Auswaschen des Niederschlages mit Ammon hat zum Zwecke, einen Theil der Säure zu entfernen, da im anderen Falle, wenn man das nur mit Wasser ausgewaschene Salz glüht, leicht ein Theil des Eisenoxyds reducirt wird. Fürchtet man, dass dies geschehen sei, so dampft man etwas Salpetersäure über dem Niederschlag ab und glüht nochmals. Eigenschaften der Niederschläge §. 81. Die Resultate sind genau.

d. Durch Fällung als basisch essigsaures Eisenoxyd.

Die in einem Kolben befindliche Eisenoxydlösung versetzt man, sofern sie viel freie Säure enthält, mit kohlensaurem Natron oder Ammon, bis dieselbe grösstentheils neutralisirt ist, fügt alsdann zu der noch klaren, aber schon etwas dunkeler gefärbten Lösung neutrales essigsaures Natron oder neutrales essigsaures Ammon in einigem Ueberschuss und erhitzt andauernd fast zum Kochen, bis sich der entstandene Niederschlag klar absetzt. Man wäscht denselben mehrmals durch Auskochen und Decantiren, zuletzt auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht (§. 53) und wägt das erhaltene Oxyd. Man kann der Vorsicht halber prüfen, ob dasselbe nach Zusatz von etwas Salpetersäure, nach dem Eindampfen und Glühen sein Gewicht nicht verändert. Mit wenig Wasser übergossen darf es keine alkalische Reaction zeigen. — Resultate genau.

e. Durch Glühen.

Man erhitzt im bedeckten Tiegel anfangs gelinde, allmählich möglichst stark, bis das Gewicht des zurückbleibenden Oxyds nicht mehr abnimmt

2. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

Die hier zu besprechenden Methoden beruhen darauf, dass man das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und dessen Menge bestimmt. Wir haben daher hier nur die Reduction der Oxydlösung zu besprechen, denn das Uebrige wurde bereits beim Eisenoxydul (§. 112) auseinandergesetzt.

a. Reduction durch Zink. Man erhitzt die von Salpetersäure möglichst freie salzsaure oder schwefelsaure Lösung, in der ein Ueberschuss von Säure vorhanden sein muss, in einem langhalsigen schief liegenden kleinen Kolben und wirft kleine Stückchen eisenfreies Zink (§. 60) hinein, den Kolben verschliesst man mit einem Stopfen, in den eine rechtwinklig gebogene Schenkelröhre eingepasst ist. Es beginnt sofort Wasserstoffentwickelung, und die Farbe der Lösung wird in dem Maasse blässer als das Oxyd in Oxydul übergeht; die Einwirkung unterstützt man durch mässiges Erhitzen, auch fügt man wenn nöthig noch etwas Zink hinzu. Sobald die Lösung vollständig entfärbt und alles Zink gelöst ist, taucht man die Spitze der Schenkelröhre in Wasser, nimmt die Lampe unter dem Kölbchen weg und lässt hierdurch etwas Wasser zurücksteigen, — dies wiederholt man bis der Kolben zu zwei Drittel angefüllt, lässt denselben dann vollends erkalten und verfährt im Uebrigen nach §. 112. 2. *a. β.* — Enthält die Lösung durch Zink fällbare Metalle, so scheiden diese sich ab, und man ist alsdann genöthigt, dieselben abzufiltriren. — So lange ungelöstes Zink in der Eisenlösung sich befindet, kann man nicht mit Beruhigung titriren; hat man daher allzuviel zugesetzt, so muss man ebenfalls abfiltriren. — Sollte man sich eisenfreies Zink nicht verschaffen können, so bestimme man die Menge des im Zink enthaltenen Eisens, wende gewogene Mengen Zink zur Reduction an und bringe deren bekannten Eisengehalt in Abzug.

b. Reduction durch Schwefelwasserstoff. — Man versetzt die in einem Kolben befindliche, warme salzsaure Lösung mit einem Ueberschuss von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser oder leitet — bei grösseren Quantitäten — Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, erhitzt — bei schiefer Lage des Kolbens — zum gelinden Sieden und erhält darin, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Die Lösung kann zur Maassanalyse angewendet werden, ohne dass man den gefällten Schwefel abzufiltriren braucht.

c. Reduction durch schwefligsaures Natron. Man versetzt die in einem Kolben befindliche salzsaure Lösung mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron und kocht. Sollte durch die erste Portion die Reduction noch nicht vollendet werden, so fügt man eine neue zu. Zuletzt muss das Kochen fortgesetzt werden, bis keine Spur von schwefliger Säure mehr entweicht.

Von diesen Reductionsmethoden ist a. bei Weitem vorzuziehen, bei b. können leichter und bei c. sehr leicht Irrthümer entstehen, indem es schwer hält, eine Flüssigkeit ganz von Schwefelwasserstoff und noch

schwerer von schwefliger Säure zu befreien und dabei sicher zu gehen, dass nicht schon wieder Oxydation des Eisenoxyduls eintritt.

Anhang zu den §§. 112 und 113.

Ausser den in den §§. 112 und 113 beschriebenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Eisens sind noch viele andere theils früher, theils in neuerer Zeit vorgeschlagen worden. Da dieselben vor den ausführlich mitgetheilten Methoden entweder keine Vorzüge bieten, oder nur beschränkte Anwendung finden können, so sehe ich davon ab, dieselben ausführlich zu beschreiben, und beschränke mich darauf, die wichtigeren derselben ganz kurz mitzutheilen.

a. *Indirecte Bestimmungsmethoden auf gewichtsanalytischem Wege.*

1. Methode von Fuchs*). Man kocht die das Eisen als Oxyd enthaltende, mit Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie Lösung mit gewogenen Streifen metallischen Kupfers, bis die Lösung hellgrün geworden, und bestimmt die Eisenmenge aus dem Gewichtsverlust des Kupfers ($Fe_2Cl_3 + 2Cu = 2FeCl + Cu_2Cl$). Die Methode liefert weder sehr genaue noch sehr constante Resultate (J. Löwe**), — J. R. Brant***), — E. Ebermayer†).
2. Man fällt die das Eisen als Oxyd enthaltende, von Metallen der fünften und sechsten Gruppe, sowie von anderen Schwefelwasserstoff zersetzenden Substanzen freie Lösung mit einem Ueberschuss von klarem Schwefelwasserstoffwasser unter Vermeidung alles Erwärmens, bestimmt den nach einigen Tagen abgeschiedenen Schwefel, und berechnet daraus das Eisenoxyd nach der Formel ($Fe_2O_3 + HS = 2FeO + HO + S$.) (H. Rose). Resultate genau, vergleiche auch Delffs††).
3. Man versetzt die das Eisen als Oxydul enthaltende Lösung mit Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und bestimmt das ausgeschiedene reducirte Gold. $6FeCl + AuCl_3 = 3Fe_2Cl_3 + Au$ (H. Rose). Resultate genau.
4. Man versetzt die das Eisen als Oxydul enthaltende Lösung mit einer etwas überschüssigen gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis, bestimmt den Ueberschuss des letzteren aus der Kohlensäuremenge, welche sich beim Behandeln mit Oxalsäure entwickelt (§. 130) und berechnet aus der zur Oxydation des Eisens nothwendigen Menge des sauren chromsauren Kalis die Quantität des Eisens (Vohl†††).

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.
**) Journ. f. prakt. Chem. 61. 127.
***) Chem. Centralblatt 1854. 864.
†) Journ. f. prakt. Chem. 70. 143.
††) Chem. Centralblatt 1856. 839.
†††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 218.

Complicirt und schwer mit Genauigkeit auszuführen, da die Eisenoxydullösung stark concentrirt werden muss.

b. *Maassanalytische Methoden.*

1. Man versetzt die das Eisen als Oxyd enthaltende Lösung mit einem nicht unbedeutenden Ueberschuss von Jodkalium, fügt auf saures chromsaures Kali titrirte Zinnchlorürlösung zu bis die braune Farbe hell geworden, dann Stärkekleister, endlich wieder Zinnlösung, bis die Jodstärke eben vernichtet (auf der Grundlage von Duflos von Streng*). Wenig empfehlenswerth (vergleiche Casselmann**) — Kessler***).
2. Man versetzt die das Eisen als Oxyd enthaltende saure salzsaure Lösung mit Zinnchlorür, erwärmt bis farblos, vernichtet den Ueberschuss des Zinnchlorürs durch Quecksilberchlorid und titrirt das unverändert gebliebene Eisenoxydul mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali (Kessler†). Diese Methode der Eisenreduction scheint mir die mit Zink in Nichts zu übertreffen.

§. 114.

Anhang zur vierten Gruppe:

7. Uranoxyd.

Enthält die Verbindung, in welcher das Uranoxyd bestimmt werden soll, keine anderweitige feuerbeständige Substanz, so lässt sich dieselbe häufig durch blosses Glühen in Oxydul-Oxyd (UO, U_2O_3) verwandeln. — Bei Anwesenheit von Schwefelsäure bringe man zuletzt kleine Mengen von kohlensaurem Ammon in den Tiegel.

Lässt sich diese Methode nicht anwenden, so fällt man die Uranlösung (welche — wenn sie Oxydul enthält — erst mit Salpetersäure zu erwärmen ist, bis das Oxydul in Oxyd übergegangen ist) mit Ammon. Der entstehende gelbe Niederschlag, wasserhaltiges Uranoxyd-Ammon, wird — um milchiges Durchlaufen zu vermeiden — mit einer verdünnten Auflösung von Salmiak ausgewaschen. Nach dem Trocknen glüht man denselben nach §. 53. Um sicher zu sein, reines Oxyduloxyd zu erhalten, glüht man den Tiegel längere Zeit schief liegend und unbedeckt, bedeckt ihn dann noch während des Glühens, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt (H. Rose).

Enthält die Lösung, aus welcher das Uranoxyd gefällt werden soll, andere Basen (alkalische Erden, selbst Alkalien), so fällt das Uranoxydammon nicht frei von denselben nieder. Man hat daher die Maassregeln anzuwenden, welche im fünften Abschnitte beschrieben werden sollen.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 184.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 129.
***) Poggend. Annal. 96. 332.
†) Poggend. Annal. 95. 204.

Eine gute Controle der Reinheit des Uranoxyduloxyds liefert seine Reduction zu Uranoxydul (U O). Man vollbringt dieselbe in der beim Kobalt (§. 111. 1.) beschriebenen Weise mittelst Wasserstoffgases. Durch starkes Glühen benimmt man dem Oxydul die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden. — Von Phosphorsäure lässt sich das Uranoxyd trennen, indem man die Verbindung mit Cyankalium und kohlensaurem Natron schmelzt. Beim Auslaugen erhält man die Phosphorsäure in Lösung, während das Uran als Oxydul zurückbleibt. Knop und Arendt*) bedienten sich dieser Methode.

Das Uranoxyduloxyd, welches im Aeq. = 210,2 enthält 178,2 Uran und 32 Sauerstoff, besteht in 100 Thln. aus 84,77 U und 15,23 O, — das Uranoxydul besteht im Aeq. = 67,4 aus 59,4 U und 8 O, oder in 100 Thln. aus 88,13 U und 11,87 O.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd (Palladiumoxydul).

§. 115.

1. Silberoxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Silbers, welche in Wasser unlöslich sind, sowie metallisches Silber, werden am besten in Salpetersäure gelöst, wenn sie darin auflöslich sind. In der Regel genügt verdünnte, Schwefelsilber erfordert concentrirte Säure. Die Auflösung nimmt man am besten in einem Kolben vor. — Chlor-, Brom- und Jodsilber werden weder von Wasser noch von Salpetersäure aufgenommen; um das in denselben enthaltene Silber in Lösung zu bringen, übergiesst man sie, am besten im geschmolzenen Zustande, mit Wasser, legt ein Stückchen reines Zink oder Eisen darauf und setzt etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zu. Nach erfolgter Reduction wird der erhaltene Silberschwamm erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und zuletzt in Salpetersäure gelöst. Zum Behufe ihrer Analyse ist es jedoch nicht nöthig, die genannten Verbindungen in Auflösung zu bringen, wie sogleich gezeigt werden wird.

b. Bestimmung.

Das Silber kann nach §. 82 als *Chlorsilber*, *Schwefelsilber*, *Cyansilber*

*) Chem. Centralblatt, 1856, p. 773.

Zustande bestimmt werden. Ausserdem wendet man · eine Maassanalyse an.

·

wefelsilber, 3. Cyansilber:
·en ohne Ausnahme.

r:

·ige seiner Verbindungen mit leicht flüchtigen Säu-
Salze mit organischen Säuren, endlich Chlorsilber.
wird, wo sie angeht, als die bequemste gern ange-
·de 1. ist die gewöhnlichste, 2. und 3. dienen meistens
·en des Silberoxyds von anderen Basen.
·mung des Silbers mittelst Maassanalyse ist die in den
·bräuchliche.

·timmung des Silbers als Chlorsilber.

. Auf nassem Wege.

· das Silber als Chlorsilber zu bestimmen, kann man dieses von
·sigkeit, aus welcher es gefällt wurde, entweder durch Filtration
aber durch Decantation trennen. Das letztere Verfahren ist bei
·eren Mengen des Niederschlages, das erstere bei geringeren vorzu-
·en.

α. Bestimmung durch Decantation.

Man bringt die mässig verdünnte Silberlösung in einen hohen Kol-
·n mit langem Halse und enger Mündung, fügt etwas Salpetersäure zu,
·rwärmt auf etwa 60° C., setzt Salzsäure zu, so lange noch ein Niederschlag
entsteht, verschliesst die Mündung des Kolbens mit einem ganz glatten
Korke (besser mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen) und schüttelt so
lange mit Heftigkeit, bis sich das gefällte Chlorsilber in zusammenhän-
gende Klumpen vereinigt hat, und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar
geworden ist. Man reinigt alsdann den Hals des Kolbens von anhängen-
dem Chlorsilber durch Aufschwenken der klaren Flüssigkeit, spült die
letzten Theilchen mit der Spritzflasche hinunter und stellt alsdann den
Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen an einen mässig heissen Ort,
bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit absolut klar
geworden ist, was meistens erst nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall
ist. Die Flüssigkeit wird nunmehr langsam und vorsichtig, so dass kein
Theilchen des Niederschlages mit herausgerissen wird, so weit wie mög-
lich in ein Becherglas abgegossen, das Chlorsilber aber behutsam in einen
gewogenen Porzellantiegel mit glatten und steilen Wänden herausgespült.
Die allerletzten Theilchen bringt man auf die Weise heraus, dass man in den
Kolben wenig Wasser bringt und mittelst desselben, während man die
mit dem Finger zu verschliessende Oeffnung nach unten kehrt, die Wan-
dungen vollständig abspült. Die Chlorsilbertheilchen sammeln sich alsdann
im Hals und können leicht in den Tiegel gebracht werden, wenn man
die Mündung des Kolbens dicht über den Tiegel hält und die Flüssig-

keit ausfliessen lässt. Auch eine Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl (§. 46) kann mit Vortheil angewandt werden. — Wenn sich das Chlorsilber in dem Tiegel vollständig abgesetzt hat, was durch Erhitzung im Wasserbade sehr beschleunigt wird, giesst man die überstehende klare Flüssigkeit mit Hülfe eines Glasstabes in das nämliche Becherglas ab, in welchem sich die erst abgegossene befindet, übergiesst das Chlorsilber mit ein paar Tropfen Salpetersäure, dann mit heissem destillirtem Wasser, lässt wieder klar absitzen, giesst neuerdings ab und wäscht auf diese Art so lange aus, bis eine Probe der zuletzt abgegossenen Flüssigkeit mit Silberlösung keine Trübung mehr giebt. Man entfernt alsdann die Flüssigkeit so vollständig als möglich mittelst einer Pipette oder auch durch behutsames Abgiessen, trocknet das Chlorsilber im Wasserbade völlig aus, erhitzt es behutsam bei anfangs ganz gelinder, zuletzt verstärkter Hitze über der Lampe, bis es am Rande zu schmelzen anfängt, lässt erkalten und wägt.

Um nun die angeschmolzene Masse, ohne den Tiegel zu verletzen, herauszubringen, legt man ein Stückchen Eisen oder Zink auf das Chlorsilber und übergiesst mit ganz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Nach beendigter Reduction reinigt, trocknet und wägt man den Tiegel, wenn dies anfangs noch nicht geschehen ist. — Im Falle die von dem Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeiten nicht absolut klar sein sollten, lässt man sie an einem warmen Orte stehen, bis sich die Chlorsilbertheilchen vollständig abgesetzt haben (was unter solchen Umständen oft erst nach vielen Stunden der Fall ist), giesst die klare Flüssigkeit ab, vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmasse des Chlorsilbers, wäscht aus und verfährt wie oben, — oder — und diese Methode führt rascher zum Ziele — man sammelt die kleine Menge des Niederschlages auf einem Filterchen, verfährt damit nach β. und addirt die nachträglich erhaltene kleine Quantität Chlorsilber zur Hauptmenge.

β. Bestimmung durch Filtration.

Man verfährt in Bezug auf die Art des Fällens und Absitzenlassens wie in α., giesst alsdann zuerst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter, spült mit Hülfe von heissem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, das Chlorsilber vollständig darauf, wäscht es zuerst mit salpetersäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet scharf, glüht nach §. 53 und wägt. Wenn man nach Vorschrift verfährt, lässt sich das Chlorsilber ohne Schwierigkeit klar abfiltriren. — Man trage Sorge, das Filter vor dem Verbrennen soviel wie möglich von anhängendem Chlorsilber zu befreien.

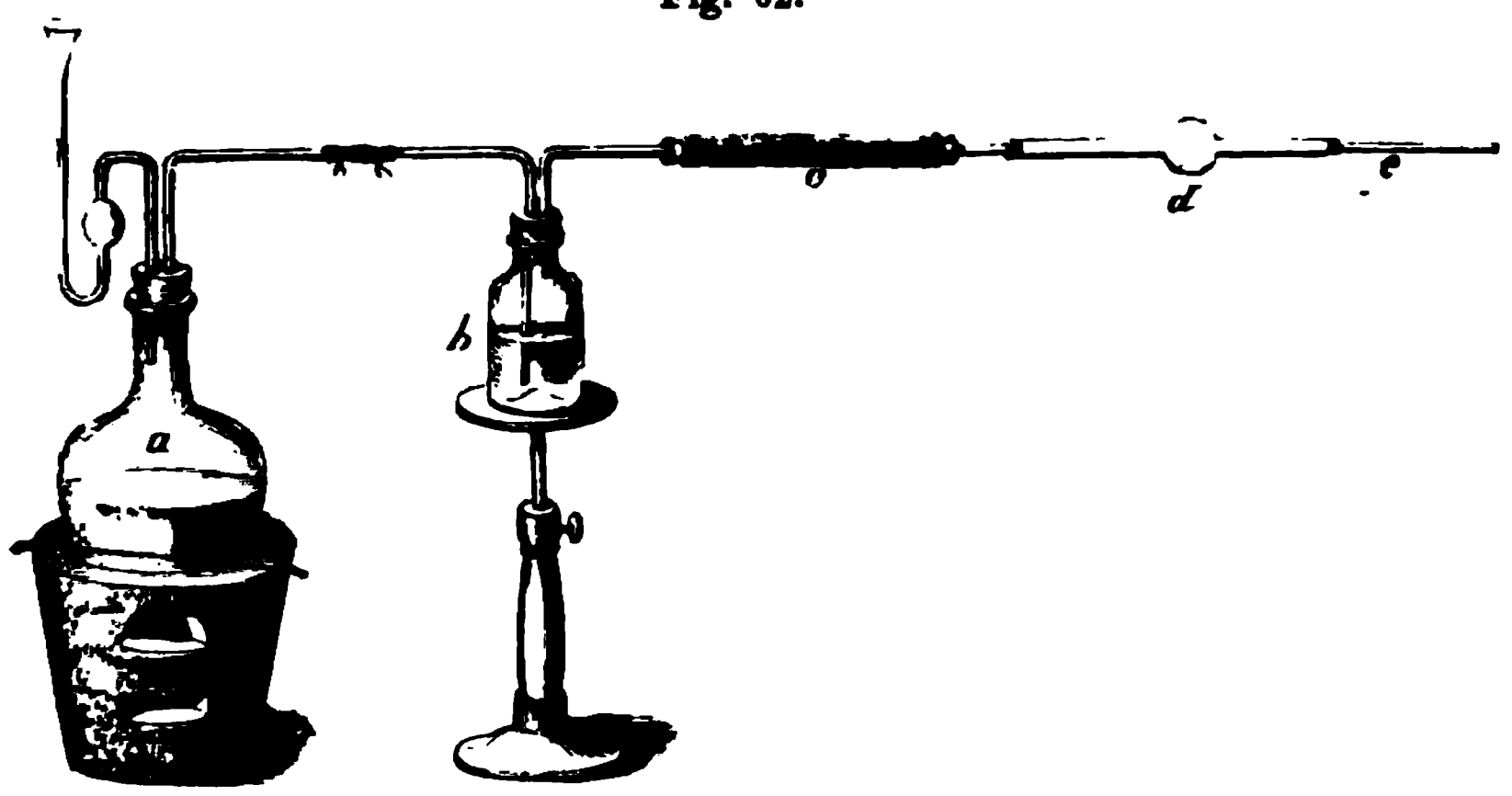
Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 82. Beide Methoden geben sehr genaue Resultate. — Bei gleich sorgfältiger Ausführung fallen jedoch die nach α. erhaltenen noch etwas genauer aus, als die nach β. gewonnenen, indem man bei letzterer Methode dadurch einen kleinen Verlust erleidet, dass ein wenig des am Filter hängenden Chlorsilbers beim Glühen (durch die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds) reducirt

wird. (Manche Chemiker bringen das bei der Filterasche befindliche Silber geradezu als metallisches Silber in Rechnung.) Will man diese Fehlerquelle vermeiden, so bringt man die silberhaltige Filterasche in den Tiegel zu dem Chlorsilber, setzt ein wenig verdünnte Salpetersäure zu, erwärmt eine Zeit lang, fügt ein Paar Tropfen Salzsäure zu, dampft ab, trocknet und glüht wie in *a*.

b. Auf trockenem Wege.

Diese Methode, obgleich auch bei anderen Verbindungen anwendbar, dient in der Regel nur zur Analyse des Brom- oder Jodsilbers. Man bringt zu diesem Behufe die zu analysirende Verbindung in die Kugel einer Kugelröhre, schmilzt sie darin, wägt und leitet reines und trockenes Chlorgas in ganz langsamem Strome darüber. Dem Apparat giebt

Fig. 62.



man folgende Einrichtung: *a* ist ein Chlorentwickelungsapparat, *b* enthält concentrirte Schwefelsäure, *c* Chlorcalcium, *d* ist die das Jod- oder Bromsilber enthaltende Kugelröhre, *e* führt das entweichende Chlor ins Freie oder in Kalkmilch. Wenn die Chlorentwickelung eine Zeit lang im Gange ist, erhitzt man den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und erhält ihn darin eine Viertelstunde, während man die geschmolzene Masse dann und wann in der Kugel ein wenig bewegt. Nach Hinwegnahme der Röhre und nach dem Erkalten hält man sie schief, damit das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt. Man leitet alsdann nochmals, wie oben, über die geschmolzene Masse einige Minuten lang Chlor und wägt wiederum. Blieb das Gewicht unverändert, so ist der Versuch beendigt. — Die Resultate fallen bei gehöriger Vorsicht ausserordentlich genau aus.

2. *Bestimmung des Silbers als Schwefelsilber.*

Das Silber kann man aus sauren, neutralen und alkalischen Lösun-

gen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niederschlagen. Soll es mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, so kann man sich bei kleinen Mengen von Silber eines frisch bereiteten, völlig klaren Schwefelwasserstoffwassers bedienen; bei grösseren Quantitäten leitet man in die mässig verdünnte, nicht zu saure Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas. Nach erfolgter Ausfällung erwärmt man die Flüssigkeit ein wenig, bringt das gefällte Schwefelsilber auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. Diese Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung recht genaue Resultate. — Man trage Sorge, bei der Filtration die Luft möglichst abzuhalten und dieselbe schnell zu vollführen, damit sich aus dem Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefel niederschlage, wodurch das Gewicht des Schwefelsilbers zu hoch ausfallen würde.

In eben beschriebener Weise darf das Schwefelsilber jedoch nur dann gewogen werden, wenn man überzeugt sein kann, dass sich mit dem Schwefelsilber kein Schwefel niedergeschlagen hat, wie dies der Fall sein würde, wenn in der Flüssigkeit Eisenoxyd oder eine andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz enthalten gewesen wäre. Im Falle also der Niederschlag freien Schwefel enthält, digerirt man ihn sammt dem Filter mit mässig verdünnter, vollkommen chlorfreier Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Zersetzung (bis der ungelöste Schwefel rein gelb erscheint), filtrirt, spült gut nach und verfährt nach 1. — Häufig lässt sich das Niederfallen freien Schwefels mit dem Schwefelsilber dadurch von vorn herein beseitigen, dass man zur Silberlösung Cyankalium setzt, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst hat und dass man aus der so erhaltenen Lösung das Silber als Schwefelsilber fällt.

3. *Bestimmung des Silbers als Cyansilber.*

Man versetzt die neutrale oder saure Silberlösung mit Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag von Cyansilber wieder gelöst hat, fügt alsdann Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu und erwärmt eine Zeit lang gelinde. Das abgeschiedene Cyansilber sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100 C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlags §. 82. Die Resultate sind genau.

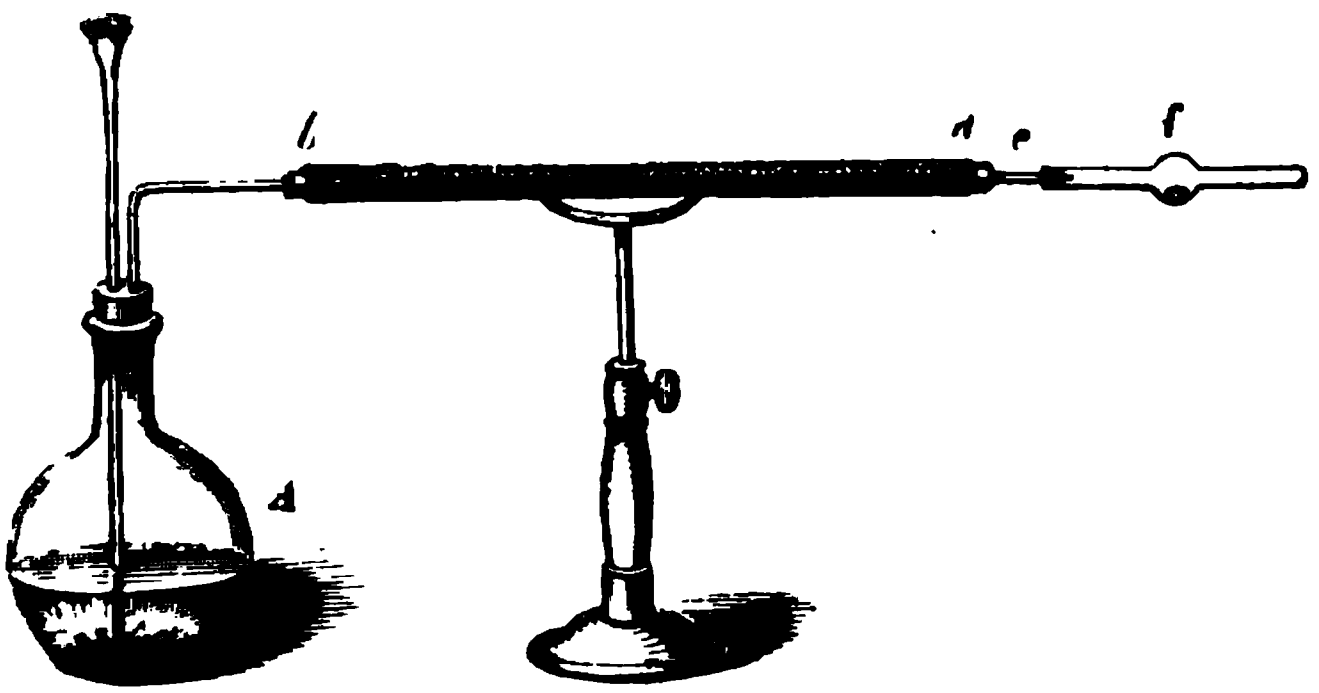
4. *Bestimmung als metallisches Silber.*

Hat man Silberoxyd, kohlensaures Silberoxyd etc., so glüht man ganz einfach in einem Porzellantiegel bis zu erfolgter Reduction. Bei Salzen mit organischen Säuren ist es zweckmässig, das erste Erhitzen im bedeckten Tiegel vorzunehmen; alsdann nimmt man den Deckel ab und erhitzt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Eigenschaften des Rückstandes §. 82. Die Methode giebt bei Silberoxyd etc. absolut genaue Resultate. Bei Salzen mit organischen Säuren bekommt man nicht sel-

ten ein Unbedeutendes zu viel in Folge eines Kohlengehaltes des reduzirten Silbers.

Will man Chlorsilber behufs seiner Analyse in metallisches Silber überführen, so bringt man es in die Kugel einer Kugelröhre, schmilzt es und wägt. Man passt alsdann die Kugelröhre an einen Apparat (Fig. 63), aus dem sich trockenes Wasserstoffgas entwickelt.

Fig. 63.



A ist die granulirtes Zink enthaltende Entbindungflasche, *b d* ein langes Glasrohr, welches bis *c* mit Löschpapier und von *c* bis *d* mit Chlorcalcium gefüllt ist. — Sobald der Apparat ganz mit Wasserstoff erfüllt und der Gasstrom ruhig und langsam geworden ist, erhitzt man das Chlorsilber zum Schmelzen und erhält es bei mässiger Glühhitze, bis sich keine Salmiaknebel mehr erzeugen, wenn man ein mit Ammon befeuchtetes Glasstäbchen an die Mündung hält, aus der das Gas austritt. Nach dem Erkalten nimmt man die Kugelröhre ab, hält schief, damit das Wasserstoffgas durch Luft verdrängt wird, und wägt. Die Resultate sind ganz genau.

5. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

Das Princip derselben ist folgendes: Man ermittelt die Menge einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt, welche erforderlich ist, um alles Silber auszufällen, welches in einer Lösung enthalten ist, und erfährt so auch die Menge des Silbers, denn 1 Aeq. Chlornatrium fällt 1 Aeq. Silber aus. — Diese Methode, welche Gay-Lussac an die Stelle der Silberprüfung durch Cupellation setzte und in allen ihren Einzelnheiten aufs Genaueste erforschte, findet sich ausführlich beschrieben in „Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, deutsch bearbeitet von J. Liebig, Braunschweig bei Vieweg.“ Ich theile dieselbe hier nur soweit mit, als es für den Gebrauch in chemischen Laboratorien erforderlich ist.

a. *Bereitung der Kochsalzlösung.* 1 Gramm reines Silber verbindet sich mit 0,32844 Grm. Chlor zu Chlorsilber. Diese Menge Chlor ist

enthalten in 0,54142 Grm. Chlornatrium. Löst man daher 5,4142 Grm. chemisch reines Chlornatrium in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, bei 15°C. gemessen, auf, so entsprechen 100 CC. dieser Lösung genau 1 Grm. Silber, oder jeder CC. der Lösung entspricht 0,01 Grm. Silber. Ausser dieser einen Lösung bereitet man sich noch eine zehnfach verdünnte, indem man 1 Raumtheil jener mit 9 Raumtheilen Wasser mischt. Jeder CC. dieser Zehntellösung entspricht somit 0,001 Grm. Silber.

b. *Bereitung der gleichfalls nöthigen titrirten Silberlösung.* Man löst 1 Grm. chemisch reines Silber in reiner Salpetersäure und verdünnt mit Wasser genau zu 1 Liter Flüssigkeit. Jeder CC. enthält somit 0,001 Grm. Silber und wird genau ausgefällt durch 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung.

c. *Prüfung der titrirten Lösungen.* Man löst 1 Grm. chemisch reines Silber in 6 CC. reiner Salpetersäure bei gelinder Wärme auf und zwar in einer weissen Flasche, die sich durch einen Glasstopfen gut verschliessen lässt, bläst mittelst einer gebogenen Glasröhre die salpetrigen Dämpfe heraus, setzt genau 100 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung von 15°C. zu, dreht den angefeuchteten Glasstopfen fest ein, schüttelt, bis sich das Chlorsilber gut zusammengeballt hat, und die Flüssigkeit klar geworden ist, und fügt nun 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung zu. Ist die Lösung richtig, so darf hierdurch keine Trübung entstehen. Man bringt jetzt 1 CC. der titrirten Silberlösung hinzu, schüttelt wiederum, bis die Flüssigkeit klar erscheint, und prüft nun durch Zusatz eines weiteren CC. der Silberlösung. Die Lösung darf, wie leicht zu erkennen, auch hierdurch nicht getrübt werden.

d. *Ausführung.* Soll dieselbe möglichst genau ausfallen, so muss man den Gehalt der zu prüfenden Substanz an Silber einigermaassen genau kennen, wie dies bei Prüfung von Münzen etc. schon an und für sich der Fall ist. — Kennt man denselben gar nicht, so wägt man eine Portion ab, löst erforderlichen Falles in Salpetersäure, tröpfelt zu der Lösung aus einer Bürette von der concentrirteren Kochsalzlösung zu, schüttelt, setzt weiter zu und sucht so möglichst annähernd den Punkt, bei dem keine weitere Fällung mehr erfolgt.

Man wägt nun soviel von der Silberlegirung oder Verbindung ab, dass darin etwa 1 Grm. Silber enthalten ist, von Münzen, welche aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer bestehen, somit etwa 1,115 bis 1,120 *), löst — sofern man eine Legirung oder ein Silbersalz hat — in der in c. bezeichneten Flasche in reiner Salpetersäure, entfernt etwaige salpetrigsaure Dämpfe durch Einblasen, bringt mittelst einer Pipette genau 100 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung von 15° C. hinzu, dreht den angefeuchteten Glasstopfen fest ein und schüttelt heftig, bis das Chlorsilber gut ab-

*) Um von einer Münze eine solche Probe zu nehmen, spannt man dieselbe in einen Schraubstock ein und sägt ein Stück in der Art heraus, dass seine beiden Seiten Radien des Kreises sind. Ist es zu schwer, so feilt man ab.

geschieden und die Flüssigkeit klar geworden ist. Man hat nun zu ermitteln, ob in der Flüssigkeit noch Silber oder noch Kochsalz ist. Zu dem Behufe setzt man 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung zu. Entsteht eine Trübung, so ist dies ein Zeichen, dass in der abgewogenen Menge der Substanz mehr als 1 Grm. Silber enthalten war. Man schüttelt, setzt wieder einen CC. zu und fährt so fort, bis der letzte CC. keine Trübung mehr giebt. Man kann dann auch annehmen, dass der vorletzte nur zur Hälfte nöthig war, und pflegt daher von den verbrauchten CC. der Zehntellösung 1,5 CC. abzuziehen. Die noch übrig bleibenden CC. geben die Milligramme Silber an, die mehr als 1 Grm. in der abgewogenen Substanz enthalten gewesen sind.

Hat der erste CC. der Zehntel-Kochsalzlösung keine Trübung bewirkt, so fügt man zunächst 1 CC. der titrirten Silberlösung zu, um jenen zu fällen, schüttelt und verfährt dann mit der Silberlösung, wie dies zuvor für die verdünnte Kochsalzlösung angegeben worden ist. Die Anzahl der nun noch zugesetzten CC. (der erste darf natürlich nicht mitgezählt werden), nach Abzug von 1,5 CC., bezeichnet die Milligramme Silber, welche die abgewogene Substanz weniger enthielt als 1 Grm.

Bei Legirungen, welche Schwefel enthalten und bei solchen, die aus Gold und Silber bestehen und etwas Zinn enthalten, bedient sich Levol*) zum Auflösen der Proben der concentrirten Schwefelsäure, von welcher er etwa 25 Grm. anwendet. Die Probe wird damit bis zur Auflösung gekocht; nach einigem Erkalten operirt man mit der Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise. Da jedoch die concentrirte Schwefelsäure bei hohem Kupfergehalt nicht alles Silber löst, so digerirt Mascazzini**) die Probe, in der auch kleine Mengen von Blei, Zinn und Antimon neben Gold vorhanden sein können, zuerst mit möglichst wenig Salpetersäure, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln, setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, kocht, bis sich das Gold compact abgesetzt hat, fügt nach dem Erkalten Wasser zu und titrirt dann.

Fr. Mohr hat versucht, die Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode in folgender Weise zu verbessern:

Man löst die Probe, in welcher Silber und Kupfer vorausgesetzt werden, in Salpetersäure und zwar in einer Kochflasche und fügt von der concentrirteren Kochsalzlösung so lange zu, bis dieselbe sicher vorwaltet, am besten bis zu einem Zehner-Theilstrich. Man erhitzt den Inhalt der Flasche zum Kochen, fügt krystallisirtes kohlensaures Natron im mässigen Ueberschuss zu, kocht, bis das Kupferoxyd schwarz geworden, giesst Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen 150 CC. fassenden Cylinder oder Kolben, spült nach, bis der Stand der vollständig erkalteten Flüssigkeit genau mit der Marke übereinkommt, legt eine befettete Platte von vulkanisirtem Kautschuk auf und schüttelt. Man lässt jetzt absitzen, nimmt

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. 44. 347. — Journ. f. prakt. Chem. 66. 382.
**) Chem. Centralblatt 1857. S. 300.

enthalten in 0,54142 Grm. Chlornatrium. Löst man daher 5,4142 Grm. chemisch reines Chlornatrium in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, bei 15°C. gemessen, auf, so entsprechen 100 CC. dieser Lösung genau 1 Grm. Silber, oder jeder CC. der Lösung entspricht 0,01 Grm. Silber. Ausser dieser einen Lösung bereitet man sich noch eine zehnfach verdünnte, indem man 1 Raumtheil jener mit 9 Raumtheilen Wasser mischt. Jeder CC. dieser Zehntellösung entspricht somit 0,001 Grm. Silber.

b. *Bereitung der gleichfalls nöthigen titrirten Silberlösung.* Man löst 1 Grm. chemisch reines Silber in reiner Salpetersäure und verdünnt mit Wasser genau zu 1 Liter Flüssigkeit. Jeder CC. enthält somit 0,001 Grm. Silber und wird genau ausgefällt durch 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung.

c. *Prüfung der titrirten Lösungen.* Man löst 1 Grm. chemisch reines Silber in 6 CC. reiner Salpetersäure bei gelinder Wärme auf und zwar in einer weissen Flasche, die sich durch einen Glasstopfen gut verschliessen lässt, bläst mittelst einer gebogenen Glasröhre die salpetrigen Dämpfe heraus, setzt genau 100 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung von 15°C. zu, dreht den angefeuchteten Glasstopfen fest ein, schüttelt, bis sich das Chlorsilber gut zusammengeballt hat, und die Flüssigkeit klar geworden ist, und fügt nun 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung zu. Ist die Lösung richtig, so darf hierdurch keine Trübung entstehen. Man bringt jetzt 1 CC. der titrirten Silberlösung hinzu, schüttelt wiederum, bis die Flüssigkeit klar erscheint, und prüft nun durch Zusatz eines weiteren CC. der Silberlösung. Die Lösung darf, wie leicht zu erkennen, auch hierdurch nicht getrübt werden.

d. *Ausführung.* Soll dieselbe möglichst genau ausfallen, so muss man den Gehalt der zu prüfenden Substanz an Silber einigermaassen genau kennen, wie dies bei Prüfung von Münzen etc. schon an und für sich der Fall ist. — Kennt man denselben gar nicht, so wägt man eine Portion ab, löst erforderlichen Falles in Salpetersäure, tröpfelt zu der Lösung aus einer Bürette von der concentrirteren Kochsalzlösung zu, schüttelt, setzt weiter zu und sucht so möglichst annähernd den Punkt, bei dem keine weitere Fällung mehr erfolgt.

Man wägt nun soviel von der Silberlegirung oder Verbindung ab, dass darin etwa 1 Grm. Silber enthalten ist, von Münzen, welche aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer bestehen, somit etwa 1,115 bis 1,120 *), löst — sofern man eine Legirung oder ein Silbersalz hat — in der in c. bezeichneten Flasche in reiner Salpetersäure, entfernt etwaige salpetrigsaure Dämpfe durch Einblasen, bringt mittelst einer Pipette genau 100 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung von 15°C. hinzu, dreht den angefeuchteten Glasstopfen fest ein und schüttelt heftig, bis das Chlorsilber gut ab-

*) Um von einer Münze eine solche Probe zu nehmen, spannt man dieselbe in einen Schraubstock ein und sägt ein Stück in der Art heraus, dass seine beiden Seiten Radien des Kreises sind. Ist es zu schwer, so feilt man ab.

geschieden und die Flüssigkeit klar geworden ist. Man hat nun zu ermitteln, ob in der Flüssigkeit noch Silber oder noch Kochsalz ist. Zu dem Behufe setzt man 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung zu. Entsteht eine Trübung, so ist dies ein Zeichen, dass in der abgewogenen Menge der Substanz mehr als 1 Grm. Silber enthalten war. Man schüttelt, setzt wieder einen CC. zu und fährt so fort, bis der letzte CC. keine Trübung mehr giebt. Man kann dann auch annehmen, dass der vorletzte nur zur Hälfte nöthig war, und pflegt daher von den verbrauchten CC. der Zehntellösung 1,5 CC. abzuziehen. Die noch übrig bleibenden CC. geben die Milligramme Silber an, die mehr als 1 Grm. in der abgewogenen Substanz enthalten gewesen sind.

Hat der erste CC. der Zehntel-Kochsalzlösung keine Trübung bewirkt, so fügt man zunächst 1 CC. der titrirten Silberlösung zu, um jenen zu fällen, schüttelt und verfährt dann mit der Silberlösung, wie dies zuvor für die verdünnte Kochsalzlösung angegeben worden ist. Die Anzahl der nun noch zugesetzten CC. (der erste darf natürlich nicht mitgezählt werden), nach Abzug von 1,5 CC., bezeichnet die Milligramme Silber, welche die abgewogene Substanz weniger enthielt als 1 Grm.

Bei Legirungen, welche Schwefel enthalten und bei solchen, die aus Gold und Silber bestehen und etwas Zinn enthalten, bedient sich Levol*) zum Auflösen der Proben der concentrirten Schwefelsäure, von welcher er etwa 25 Grm. anwendet. Die Probe wird damit bis zur Auflösung gekocht; nach einigem Erkalten operirt man mit der Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise. Da jedoch die concentrirte Schwefelsäure bei hohem Kupfergehalt nicht alles Silber löst, so digerirt Mascazzini**) die Probe, in der auch kleine Mengen von Blei, Zinn und Antimon neben Gold vorhanden sein können, zuerst mit möglichst wenig Salpetersäure, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln, setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, kocht, bis sich das Gold compact abgesetzt hat, fügt nach dem Erkalten Wasser zu und titrirt dann.

Fr. Mohr hat versucht, die Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode in folgender Weise zu verbessern:

Man löst die Probe, in welcher Silber und Kupfer vorausgesetzt werden, in Salpetersäure und zwar in einer Kochflasche und fügt von der concentrirteren Kochsalzlösung so lange zu, bis dieselbe sicher vorwaltet, am besten bis zu einem Zehner-Theilstrich. Man erhitzt den Inhalt der Flasche zum Kochen, fügt krystallisirtes kohlensaures Natron im mässigen Ueberschuss zu, kocht, bis das Kupferoxyd schwarz geworden, giesst Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen 150 CC. fassenden Cylinder oder Kolben, spült nach, bis der Stand der vollständig erkalteten Flüssigkeit genau mit der Marke übereinkommt, legt eine befettete Platte von vulkanisirtem Kautschuk auf und schüttelt. Man lässt jetzt absitzen, nimmt

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. 44. 347. — Journ. f. prakt. Chem. 66. 382.
**) Chem. Centralblatt 1857. S. 300.

50 CC. der klaren Flüssigkeit ab, setzt 2 bis 3 Tropfen neutrale chromsaure Kalilösung zu und bestimmt den Chlornatriumgehalt der Flüssigkeit nach §. 141. Multiplicirt man denselben mit 3 und zieht das so ermittelte Quantum Kochsalz von dem ab, welches man erst zugesetzt hat, so findet man die dem vorhandenen Silber äquivalente Menge.

Will man dies Verfahren anwenden, welches in solchen Fällen von Nutzen sein kann, in denen man den Silbergehalt auch nicht annähernd kennt, das aber in den Münzstätten die Gay-Lussac'sche Methode gewiss nicht verdrängen wird, so bedient man sich am besten der Aequivalentlösungen, und zwar einer Zehntel-Kochsalzlösung und einer Zehntel-Silberlösung. Die erste wird bereitet, indem man 5,846 Grm. (0,1 Aeq.) reines geschmolzenes Chlornatrium zu 1 Liter löst, die letztere, indem man 10,797 Grm. (0,1 Aeq.) reines metallisches Silber zu 1 Liter löst. Da letztere Lösung frei von überschüssiger Säure sein muss, so hat man damit nach §. 141 zu verfahren.

Der Fehler, der bei diesem Verfahren dadurch entsteht, dass sich die Niederschläge von Chlorsilber und Kupferoxyd in der Flüssigkeit befinden, wenn diese auf 150 CC. gebracht wird, und dass somit die zur Prüfung herausgenommenen 50 CC. nicht absolut genau $^1/_3$ der Lösung darstellen, ist höchst unbedeutend, und dann völlig verschwindend, wenn man anfangs nur einen kleinen Ueberschuss von Kochsalzlösung zugesetzt hat.

§. 116.

2. Bleioxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Bleioxyds sind kleinerentheils in Wasser löslich. Von den darin unlöslichen wird der grössere Theil, ebenso wie das reine Oxyd und das metallische Blei, von verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Wendet man dieselbe zu concentrirt an, so erfolgt weder vollständige Zersetzung, noch vollständige Lösung, weil das salpetersaure Bleioxyd in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist und sonach das zuerst gebildete die noch nicht angegriffenen Theile des zu lösenden Salzes schützt.) Die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorbleies und schwefelsauren Bleioxyds siehe §. 83. Es ist zur Analyse dieser Verbindungen nicht erforderlich, sie zuvor zu lösen, wie sogleich gezeigt werden wird. — Jodblei löst sich nicht in kalter verdünnter Salpetersäure, aber leicht beim Erwärmen unter Abscheidung von Jod. Chromsaures Bleioxyd löst sich ohne Zersetzung nur in Kalilauge. Behufs der Analyse verwandelt man es am besten in Chlorblei (siehe unten). Schwefelblei führt man gewöhnlich geradezu in schwefelsaures Bleioxyd über, siehe §. 116. 6. β.

b. Bestimmung.

Das Blei kann als *Bleioxyd*, *schwefelsaures Bleioxyd*, *chromsaures*

Bleioxyd, *Schwefelblei*, *Chlorblei*, als *Bleioxyd* + *Blei* und endlich durch Maassanalyse bestimmt werden.

Man kann zweckmässig verwandeln in

1. Bleioxyd:
   a. *Durch Fällung*: Die in Wasser löslichen Bleisalze und diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salpetersäure entfernt wird.
   b. *Durch Glühen*: α. Bleioxydsalze mit leichtflüchtigen oder zersetzbaren unorganischen Säuren. — β. Bleisalze mit organischen Säuren.
2. Schwefelsaures Bleioxyd.
   a. *Durch Fällung*: Die in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Salze, deren Säure sich aus der Lösung nicht entfernen lässt.
   b. *Durch Abdampfen*: α. Sämmtliche Oxyde des Bleies, sowie die Bleioxydsalze mit flüchtigen Säuren. —
   β. Manche organische Bleiverbindungen.
3. Chromsaures Bleioxyd:
   Die in Wasser oder Salpetersäure löslichen Bleiverbindungen.
4. Chlorblei:
   Chromsaures Bleioxyd, Jod- und Brom-Blei.
5. Bleioxyd + Blei:
   Viele organische Bleiverbindungen.
6. Schwefelblei:
   Sämmtliche gelöste Bleisalze bei Scheidungen.

In dieser übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenartigen Bleiverbindungen die Formen angegeben, in welche man sie behufs der Bleibestimmung zweckmässig überführt. Es soll jedoch damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Verbindungen als die speciell verzeichneten nach der oder jener Methode zweckmässig bestimmt werden könten, — so lassen sich z. B. sämmtliche sub 1. genannten Verbindungen auch als schwefelsaures Bleioxyd, alle sub 1., 2. und 5. angeführten als Schwefelblei bestimmen etc. — Chlorblei, Bromblei und Jodblei verwandelt man, sofern man nicht vorzieht, sie in Wasser zu lösen oder durch kochende kohlensaure Natronlösung zu zersetzen, behufs ihrer Analyse am zweckmässigsten durch Reduction mit Wasserstoffgas nach der §. 115 für Chlorsilber angegebenen Methode in metallisches Blei. Man trage dabei Sorge, nicht zu stark zu erhitzen, weil sich sonst etwas Chlorblei verflüchtigt. — Die Bleihyperoxyde gehen durch Glühen in Bleioxyd über. Dieser Umstand giebt ein Mittel zu ihrer Analyse, wie auch zu ihrer Auflösung an die Hand. Ohne Glühen bringt man sie am einfachsten in Lösung durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol. — Die Analyse des schwefelsauren und chromsauren Bleioxyds, wie auch die des Jod- und Brombleies siehe bei den betreffenden Säuren. — Zur Bestimmung des Bleies im Bleioxyd und vielen Bleisalzen, namentlich auch in schwefelsaurem Bleioxyd, kann man

die Verbindungen auch mit Cyankalium schmelzen und den gut abgewaschenen Bleiregulus wägen. — Aus Schwefelblei lässt sich auf diesem Wege der grösste Theil, aber nie alles Blei abscheiden (H. Rose*).

1. *Bestimmung des Bleies als Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

α. Durch Fällung als kohlensaures Bleioxyd.

Man versetzt die mässig verdünnte Lösung mit kohlensaurem Ammon im geringen Ueberschuss, fügt etwas kaustisches Ammon hinzu, erwärmt gelinde und filtrirt nach einiger Zeit ab. Man wäscht alsdann mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel, nachdem man das Filter auf dessen Deckel verbrannt hat. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 83. Die Resultate fallen sehr befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus. Der Verlust rührt daher, dass das kohlensaure Bleioxyd nicht absolut unlöslich ist, namentlich in Flüssigkeiten, welche reich an Ammonsalzen sind (Vers. Nr. 44). — Man wähle ein kleines dünnes Filter und trage Sorge, den Niederschlag so vollständig vom Filter zu trennen als möglich, damit man nicht einen weiteren Verlust dadurch erleide, dass ein Theilchen des Oxyds beim Einäschern zu Metall reducirt werde.

β. Durch Fällung als kleesaures Bleioxyd.

Man versetzt die Lösung mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss und fügt Ammon hinzu bis zum geringen Vorwalten, lässt absitzen, filtrirt und verfährt wie in α. Der Porzellantiegel bleibt, während man den Niederschlag glüht, unbedeckt. In Betracht der Genauigkeit steht diese Methode der vorigen gleich.

b. Durch Glühen.

Verbindungen, wie kohlensaures oder salpetersaures Bleioxyd, glüht man behutsam in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen. — In welcher Weise man Bleisalze mit organischen Säuren in Oxyd überführt, soll in diesem Paragraphen sub 5 gezeigt werden.

2. *Bestimmung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

α. Man versetzt die nicht zu verdünnte Auflösung mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, mischt das doppelte Volum Weingeist hinzu, lässt einige Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode. Man kann zwar bei gehöriger Vorsicht das Glühen in einem Platintiegel vornehmen, die Anwendung eines dünnen Porzellantiegels

*) Poggend. Annal. 91. 104.

ist jedoch räthlicher. — Man beobachte ferner die oben bei 1. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

β. Im Falle der Zusatz von Alkohol nicht angeht, setze man einen nicht zu geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zu, filtrire den Niederschlag nach längerem Absetzen geradezu ab, wasche mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, aus, verdränge zuletzt die saure Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist und verfahre wie oben.

Eigenschaften des Niederschlages §. 83. Die Methode giebt bei dem Verfahren *α*. sehr genaue Resultate, kaum weniger genaue bei dem Verfahren *β*., sofern man die angegebene Vorschrift genau befolgt. — Versäumt man es jedoch, einen gehörigen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen, so wird, z. B. bei Gegenwart von Ammonsalzen, Salpetersäure etc., das Blei nicht vollständig ausgefällt, und wäscht man mit reinem Wasser aus, so lösen sich merkliche Spuren des Niederschlages wieder auf. — Diese Umstände haben veranlasst, dass man früher die Methode *β*. für wenig genau hielt.

b. Durch Abdampfen.

α. Man bringt die abgewogene Substanz in ein gewogenes Schälchen, löst sie in schwacher Salpetersäure, fügt mässig verdünnte reine Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft bei gelinder Wärme, zuletzt hoch über der Lampe, bis alle überschüssige Schwefelsäure entwichen ist. Die Operation kann, wenn keine organische Substanz zugegen ist, ganz getrost in einem Platinschälchen vorgenommen werden, im anderen Falle wählt man ein leichtes Porzellanschälchen. Die Resultate fallen bei vorsichtigem Abdampfen völlig genau aus.

β. Um organische Bleiverbindungen in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, übergiesst man sie in einem Porzellantiegel mit reiner concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft vorsichtig im wohlbedeckten Tiegel, bis alle Schwefelsäure entwichen, glüht und wägt. Sollte der Rückstand bei einmaligem Abdampfen nicht ganz weiss sein, so befeuchtet man nochmals mit Schwefelsäure und wiederholt die Operation. — Die Resultate fallen bei gehöriger Vorsicht genau aus, in der Regel erleidet man aber einen geringen Verlust, indem mit dem entweichenden schwefligsauren und kohlensauren Gas leicht Spuren des Salzes hinweggeführt werden.

3. *Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die neutrale oder schwach saure Lösung mit neutralem chromsaurem Kali im Ueberschuss, fügt, sofern freie Salpetersäure zugegen gewesen ist, essigsaures Natron in genügender Menge zu, auf dass an die Stelle der freien Salpetersäure freie Essigsäure tritt, lässt in gelinder Wärme absitzen, filtrirt durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 93. Resultate genau.

4. *Bestimmung als Chlorblei.*

Bei einigen Scheidungen bestimmt man das Blei als Chlorblei, indem man die Auflösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, im Wasserbade stark einengt, den Rückstand mit absolutem Alkohol, dem man etwas Aether zugemischt hat, behandelt, absitzen lässt, abfiltrirt, mit ätherhaltigem Weingeist auswäscht, trocknet und gelinde erhitzt. Das Erhitzen darf nicht bis zum Glühen gesteigert werden, sonst verflüchtigt sich etwas Chlorblei. Im Uebrigen wird die Operation nach der in 1. α. angegebenen Weise ausgeführt.

5. *Bestimmung als Bleioxyd + Blei.*

Man erhitzt die organische Bleiverbindung (1 bis 2 Grm.) in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen ganz gelinde, und zwar lässt man die Hitze zuerst auf den Rand des Schälchens wirken, so dass die stattfindende Zersetzung an einer Seite ihren Anfang nimmt und langsam fortschreitet. Wenn die ganze Masse zersetzt ist, erhitzt man etwas stärker, bis man kein verglimmendes Theilchen mehr bemerkt, und bis der Rückstand als ein kohlefreies Gemenge von Bleioxyd und Bleikügelchen erscheint. Man wägt denselben nunmehr, erwärmt ihn alsdann mit Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, was leicht erfolgt, wäscht durch Decantation aus, giesst zuletzt ab, erwärmt bis zum Entfernen des Wassers und wägt das rückbleibende metallische Blei. Zieht man sein Gewicht von dem erst erhaltenen ab, so nährt man die Menge des im Rückstande enthalten gewesenen Oxyds. Berechnet man dessen Gehalt an Metall und addirt ihn zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleies, so bekommt man die Totalmenge des in der Verbindung enthaltenen Metalls.

Man hat bei diesem Verfahren zwei Umstände besonders zu beachten; einmal muss man die Zersetzung langsam einleiten, denn bei rascher Verbrennung der Kohle und des Wasserstoffs der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd entsteht eine so hohe Temperatur, dass sich Blei in sichtbaren Dämpfen verflüchtigt, — und ferner muss man Sorge tragen, dass keine Kohle im Rückstande bleibt, was man beim Behandeln mit Essigsäure mit Gewissheit erfährt. Die Vernachlässigung des ersten Umstandes erniedrigt, die des letzten erhöht die zu findende Zahl. Die Methode ist im Uebrigen sehr bequem und ihre Resultate sind bei vorsichtiger Ausführung recht genau.

Dulk hat folgende Modification des ursprünglich von Berzelius herrührenden Verfahrens angegeben. Man glüht die Verbindung in einem bedeckten Porzellantiegel gelinde bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz, lüftet alsdann den Deckel und rührt mit einem Eisendraht um. Die Masse kommt ins Erglühen, es entsteht ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches noch unverbrannte Kohle enthalten kann. Man legt nun einige Stückchen von frisch geschmolzenem salpetersaurem Ammon in den Tiegel, welchen man zuvor aus der

Flamme entfernt hat, und bedeckt ihn. Das Salz schmilzt, oxydirt das Blei und verwandelt es theilweise in salpetersaures Oxyd. Man glüht nun den Tiegel, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr sichtbar sind, und wägt das erhaltene Oxyd. — Bei diesem Verfahren ist man sicher, dass alle Kohle verbrannt wird, auch spart man eine Wägung. Seine Genauigkeit hat Dulk nachgewiesen. Es verdient empfohlen zu werden.

6. *Bestimmung des Bleies als Schwefelblei.*

α. Dieselbe geschieht genau in der nämlichen Weise und mit derselben Genauigkeit, wie die des Schwefelsilbers, nur darf man bei Fällung aus sauren Lösungen nicht erwärmen, sonst löst sich wieder ein Theil des Schwefelbleies auf, auch untersuche man, ehe man abfiltrirt, ob eine Probe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit beim Vermischen mit relativ viel gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt. Dieser Versuch schützt gegen Fehler, die daraus hervorgehen, dass Schwefelwasserstoff das Blei aus sehr sauren Lösungen nicht vollständig fällt. Vergl. darüber M. Martin *). Eigenschaften des Niederschlages §. 83.

β. Ist der Niederschlag verunreinigt durch mit niedergefallenen Schwefel, so dass er nicht als Schwefelblei gewogen werden kann, so verwandelt man ihn auf folgende Weise in schwefelsaures Bleioxyd. Man trocknet im Filter, schüttet den Inhalt in ein Becherglas, in welches man dann auch das Filter wirft, und setzt tropfenweise reine rauchende Salpetersäure zu, indem man das Glas mit einer Glasplatte bedeckt hält. Nach beendigter Oxydation erwärmt man eine Zeit lang gelinde, bringt den Inhalt des Becherglases in ein kleines Porzellanschälchen, spült nach, fügt einige Tropfen reine Schwefelsäure hinzu, verdampft vorsichtig und glüht zuletzt. Die Genauigkeit des Resultates hängt ganz von der angewendeten Sorgfalt ab. — Nimmt man zur Oxydation keine rauchende Säure, so scheidet sich Schwefel ab, der sich beim Erwärmen mit Salpetersäure nur äusserst langsam oxydirt.

7. *Bestimmung des Bleies durch Maassanalyse.*

Obgleich es an Vorschlägen nicht mangelt zur maassanalytischen Bestimmung des Bleies, so fehlt es uns doch noch an einer für praktische Zwecke wirklich guten Methode, d. h. an einer solchen, die allgemein oder wenigstens in den meisten Fällen anwendbar und dabei einfach und genau ist. Man wird daher bei Bleibestimmungen vorläufig die Gewichtsanalyse in fast allen Fällen den maassanalytischen Bestimmungen vorziehen. Aus diesem Grunde führe ich die letzteren nur kurz an:

a. Man fällt das Blei als oxalsaures Bleioxyd, nach 1. a. β, löst den

*) Chem. Centralbl. 1856. 501.

gut ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, fügt Schwefelsäure zu und bestimmt in der Lösung die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137) (Hempel). — Diese Methode kann man folgendermaassen abändern: Man fügt zu der Bleilösung in einem 300 CC. fassenden Messkolben eine gemessene, etwas überschüssige Menge Oxalsäure, dann Ammon bis zum geringen Vorwalten, füllt bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, nimmt 100 CC. der klaren Flüssigkeit heraus, bestimmt darin die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137), multiplicirt die gefundene Menge mit 3, zieht das Product ab von der Oxalsäuremenge, die in der anfangs zugesetzten Lösung enthalten war und bringt für jedes Aequivalent Oxalsäure 1 Aeq. Blei in Rechnung (Fr. Mohr*). Resultate bei sehr sorgfältiger Ausführung genau.

b. Man bestimmt in dem durch Fällung erhaltenen und vollkommen ausgewaschenen chromsauren Bleioxyd die Chromsäure maassanalytisch und bringt für jedes Aequivalent 1 Aeq. Blei in Rechnung. Die Bestimmung gründet sich darauf, dass man das chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen überschüssigen Menge Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalt und Salzsäure zusammenbringt. Es entstehen Eisenchlorid, Chromchlorid und Chlorblei. Der Ueberschuss des Eisenchlorürs wird in der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt und daraus die Menge des oxydirten gefunden. Je 3 Aeq. des letzteren entsprechen 1 Aeq. Blei (H. Schwarz**). Die Methode ist umständlich, die Resultate sind ziemlich gut.

c. Die in der vorigen Auflage noch aufgeführten Methoden von Flores Domonte (Ausfällen einer alkalischen Bleilösung mit titrirter Schwefelnatriumlösung) und von Marguerite (Ausfällen des Bleies aus einer stark alkalischen Lösung mit titrirter Lösung von übermangansaurem Kali als Bleihyperoxyd) sind unbequem und ungenau.

§. 117.

3. Quecksilberoxydul.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxydul und seine Verbindungen lassen sich mit Hülfe verdünnter Salpetersäure meist in Lösung bringen. Wärme darf dabei nicht angewendet werden, wenn jeder Uebergang des Oxyduls in Oxyd vermieden werden soll. — Gilt es nur, das Quecksilber überhaupt in Lösung zu bringen, so ist es am besten, die Substanz mit Salpetersäure zu erwärmen, nach längerer Einwirkung etwas Salzsäure tropfen-

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, S. 198.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84. 92.

weise zuzufügen und mit dem Erhitzen fortzufahren, bis man eine völlig klare Lösung, welche jetzt alles Quecksilber als Oxyd und Chlorid enthält, erlangt hat.

b. Bestimmung.

Gelingt es nicht, die Lösung so zu bewerkstelligen, dass dieselbe völlig oxydfrei erscheint, ist man somit genöthigt, das Quecksilber ganz in Oxyd überzuführen, so bestimmt man das letztere nach §. 118, gelang aber die Darstellung einer reinen Oxydullösung, so kann man die Gewichtsbestimmung des Oxyduls auf die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs gründen und sich entweder einer gewichtsanalytischen oder einer maassanalytischen Methode bedienen. Die in §. 118. 1. a. beschriebene Bestimmungsmethode des Quecksilbers lässt sich natürlicher Weise auch bei Quecksilberoxydulverbindungen anwenden.

1. *Bestimmung als Quecksilberchlorür.*

Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Chlornatriumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 84. Resultate sehr genau.

2. *Maassanalytische Bestimmungen.*

Man versetzt die kalte Lösung mit Zehntel-Kochsalzlösung (Seite 229), bis letztere keinen Niederschlag mehr hervorbringt, folglich etwas im Ueberschuss vorhanden ist, filtrirt, wäscht gut aus, doch so, dass man nicht allzuviel Waschwasser bekommt, fügt einige Tropfen chromsaure Kalilösung zu, dann soviel reines kohlensaures Natron, dass die Flüssigkeit hellgelb ist, bestimmt die Menge des in Lösung befindlichen (also des überschüssig zugesetzten) Chlornatriums mit Silberlösung (§. 141), erfährt so die Menge der zur Fällung verbrauchten Kochsalzmenge und bringt für je 1 Aeq. Na Cl, 1 Aeq. Hg_2O, also für jeden CC. der Zehntel-Kochsalzlösung 0,02081 Grm. Quecksilberoxydul in Lösung. Die Methode bietet, da man filtriren und auswaschen muss, der Gewichtsbestimmung gegenüber keine grossen Vortheile dar, die Resultate derselben sind genau (Fr. Mohr *). Wie man sieht, lassen sich die unter 1. und 2. angeführten Methoden gut mit einander vereinigen.

§. 118.

4. Quecksilberoxyd.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxyd und die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben werden je nach Umständen in Salzsäure oder in Salpetersäure

*) Lehrbuch der Titrirmethode 2. 62.

gelöst, Quecksilbersulfid erwärmt man mit Salzsäure und fügt Salpetersäure hinzu bis zur erfolgten Lösung. Beim Abdampfen einer Quecksilberchloridlösung im Wasserbade entweicht mit den Wasserdämpfen Quecksilberchlorid. Man darf dies beim Auflösen von Quecksilberverbindungen nicht ausser Acht lassen. Die von Vohl*) vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Quecksilbers giebt aus diesem Grunde ganz falsche Resultate.

b. Bestimmung.

Das Quecksilber kann nach §. 84 als *metallisches Quecksilber*, *Quecksilberchlorür*, *Quecksilbersulfid* oder *Quecksilberoxyd* gewogen werden; bei Scheidungen bestimmt man es zuweilen als Glühverlust. — Auch durch Maassanalyse lässt es sich bestimmen.

Die drei ersten Bestimmungsarten lassen sich in allen Fällen anwenden. — Die Bestimmung als Oxyd dagegen ist nur bei Verbindungen des Quecksilberoxyds oder Oxyduls mit Salpetersäure möglich. — Die Methode, das Quecksilber als Sulfid zu bestimmen, verdient ihrer Genauigkeit, Einfachheit und leichten Ausführbarkeit wegen in den meisten Fällen den Vorzug. Die massanalytische Methode kann nur beschränkte Anwendung finden, da die Voraussetzungen, von welchen ihre Ausführbarkeit abhängig ist, sich selten vereinigt finden.

1. *Bestimmung als metallisches Quecksilber.*

Dieselbe kann ausgeführt werden:

a. Auf trockenem Wege.

Man bringt in ein, $1^1/_2$ Fuss langes, 3 bis 4 Linien weites, am hinteren Ende zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase hinten hin eine zwei Zoll betragende Schicht trockenes Kalkhydrat, darauf das innige Gemenge der zu analysirenden Quecksilberverbindung mit einem Ueberschuss von Natronkalk (§. 66, 5), sodann den Natronkalk, mit dem man den Mischungsmörser nachgespült hat, ferner eine Schicht reinen Natronkalk und endlich einen lockeren Pfropf von reinem Asbest, zieht alsdann die Röhre vorn aus und biegt sie in einem etwas stumpfen Winkel um. — Die Manipulationen beim Mischen und Einfüllen sind dieselben, welche bei der Analyse organischer Körper angewendet werden, daher dieselben hier nicht ausführlicher beschrieben worden sind.

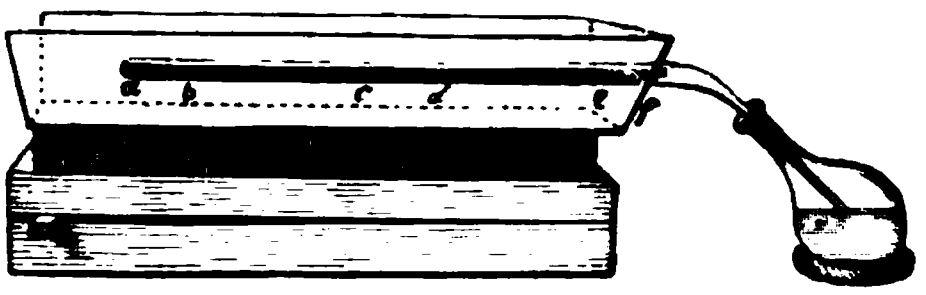
Die so zugerichtete Röhre legt man, nachdem man durch Aufklopfen derselben einen Canal über der Füllung erzeugt hat in einen Verbrennungsofen und senkt die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, so dass die Oeffnung durch das Wasser halb geschlossen ist.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm 94. 220.

Die Anordnung des Apparates wird durch Fig. 64 veranschaulicht.

Fig. 64.



a — *b* enthält Kalkhydrat, *b* — *c* die Mischung, *c* — *d* den zum Nachspülen verwendeten, *d* — *e* reinen Natronkalk, *e* — *f* den Asbestpfropf.

Man umgiebt die Röhre wie bei einer Elementaranalyse, von *e* nach *a* langsam fortschreitend, mit glühenden Kohlen, treibt zuletzt durch Erhitzung des im hinteren Theile der Röhre liegenden Kalkhydrats den letzten Rest der Quecksilberdämpfe aus der Röhre, schneidet, noch während dieselbe im vollen Glühen ist, den Hals bei *f* ab, spült den abgeschnittenen Theil mit Hülfe einer Spritzflasche in den Kolben vollständig ab, vereinigt die überdestillirten Quecksilberkügelchen durch Umschütteln, giesst nach längerem Stehen das ganz klare Wasser ab, das Quecksilber aber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt den grössten Theil des noch dabei befindlichen Wassers mit Löschpapier weg und trocknet zuletzt unter einer Glocke neben Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt. Wärme darf nicht angewendet werden. Eigenschaften des Quecksilbers §. 84.

Diese Methode kann auch bei organischen Verbindungen angewendet werden. — Die Genauigkeit der Resultate ist von der Sorgfalt bei der Ausführung geradezu abhängig. — Dieselbe wird auf die Spitze getrieben durch Anwendung des etwas complicirteren Verfahrens, welches Erdmann und Marchand zum Behufe der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers und Schwefels angewendet haben, hinsichtlich dessen ich auf die Originalarbeit*) verweise und hier nur bemerke, dass das Abdestilliren in einer Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrom und das Auffangen in einem gewogenen Kugelapparate geschah, dessen Fortsetzung mit Goldblättchen erfüllt war, um jede Spur von Quecksilberdämpfen zu condensiren. Diese Methode des Auffangens und Condensirens kann man auch bei der Analyse von Amalgamen befolgen, wie dies König**) kürzlich that.

b. Auf nassem Wege.

Man fällt die mit freier Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie, in einem Kolben befindliche Lösung mit einer klaren, freie Salzsäure ent-

*) Journ. f. prakt. Chem. 31. 385; auch pharm. Centralbl. 1844. 354.
**) Journ. f. prakt. Chem. 70. 64.

haltenden Auflösung von Zinnchlorür, welche man im Ueberschuss zusetzt, kocht kurze Zeit und lässt erkalten.

Die nach längerem Stehen völlig klar gewordene Flüssigkeit giesst man von dem metallischen, im günstigen Falle zu einer Kugel zusammengeflossenen Quecksilber ab, wäscht dieses durch Decantation erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser ab und bestimmt es sodann wie in a.

Haben sich die Quecksilbertheilchen nicht zu einer Kugel vereinigt, so giesst man die klare Lösung ab, giebt etwas mässig verdünnte Salzsäure in den Kolben und kocht kurze Zeit, wodurch man seinen Zweck in der Regel bald erreicht. — Eigenschaften des Quecksilbers §. 84.

Statt des Zinnchlorürs kann man sich auch anderer Reductionsmittel, so der phosphorigen Säure, der schwefligen Säure etc. bedienen.

Diese Methode giebt nur bei sehr sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. In der Regel wird zu wenig erhalten, vergleiche Versuch Nro. 70. (Derselbe rührt nicht von mir selbst, sondern von einem meiner Schüler her.) Der Verlust ist jedoch nicht in der Methode begründet, wie gewöhnlich angenommen wird, d. h. er rührt nicht von dem beim Kochen und Trocknen verdampfenden Quecksilber her (Vers. Nro. 51), sondern seine Ursache ist die, dass man in der Regel das Quecksilber nicht ganz vollständig absitzen lässt und überhaupt durch Mangel an Sorgfalt beim Decantiren, Abtrocknen mit Papier etc. Verlust veranlasst.

2. *Bestimmung als Quecksilberchlorür.*

Man versetzt die Quecksilberlösung mit Salzsäure, sofern sie solche noch nicht enthält, fügt Natron- oder Kalilauge zu, bis der Ueberschuss der Säure beinahe, aber noch nicht ganz, gesättigt ist, vermischt mit einer Lösung von ameisensaurem Natron im Ueberschuss und stellt vier Tage lang an einen 60 bis 80° C. warmen Ort. Nach dieser Zeit filtrirt man die Lösung von dem gefällten Quecksilberchlorür ab und bringt dieses auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter. Das Filtrat lässt man nochmals 24 Stunden bei 60 bis 80° C. stehen. Bildet sich in dieser Zeit wiederum ein Niederschlag von Calomel, so filtrirt man denselben zum ersten und lässt das Filtrat noch einmal in der Wärme stehen, — bleibt hingegen das Filtrat klar, so ist man sicher, alles Quecksilber auf dem Filter zu haben. Man wäscht alsdann aus, trocknet bei 100° C. und wägt. — Uebersteigt die Temperatur beim Fällen 80° C. um ein Erhebliches, so fällt der Niederschlag durch eingemengtes Quecksilber grau aus. Der Versuch ist in solchem Falle zu verwerfen.

Diese Methode schreckt durch ihre Langwierigkeit ab und giebt nur bei grösster Vorsicht genaue Resultate. — Wirklichen Werth hat sie nur für die Scheidung des Quecksilbers von einigen anderen Metallen.

3. *Bestimmung als Quecksilbersulfid.*

a. Hat man eine von Salpetersäure freie Quecksilberoxydlösung, so

macht man sie, wenn sie es noch nicht ist, mit ein wenig Salzsäure sauer, bringt sie in eine mit einem Glasstopfen verschliessbare Flasche und versetzt mit frisch bereitetem klarem und gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser im geringen Ueberschuss, so dass nach dem Umschütteln der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich hervortritt, verstopft die Flasche und lässt absitzen.

b. Ist der Quecksilbergehalt so bedeutend, dass man eine zu grosse Menge Schwefelwasserstoffwasser nöthig hätte, so leitet man in die mässig verdünnte Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas.

c. Enthält die Lösung Salpetersäure, so versetzt man sie mit Natron- oder Kalilauge, bis dieselbe fast abgestumpft ist (die Säure muss jedoch noch vorwalten), fügt alsdann eine klare Cyankaliumlösung im Ueberschuss zu und fällt das Quecksilber aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser, durch eingeleitetes Gas oder auch durch farbloses Schwefelammonium.

Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn rasch mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt.

Sollte durch irgend eine Veranlassung, z. B. durch die Gegenwart von Eisenoxyd, Chromsäure etc., der Niederschlag freien Schwefel enthalten, so bringt man ihn noch feucht sammt dem Filter in einen kleinen Kolben, erwärmt ihn darin mit Salzsäure und fügt tropfenweise Salpetersäure zu, bis der ausgeschiedene Schwefel eine rein gelbe Farbe angenommen hat; man verdünnt alsdann mit Wasser, filtrirt und fällt neuerdings als Schwefelquecksilber und zwar nach c.

Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 84.

Diese Methode verdient nach meiner Erfahrung vor den übrigen den Vorzug. Ihre Resultate sind bei gehöriger Sorgfalt höchst genau.

4. *Bestimmung als Quecksilberoxyd.*

Handelt es sich darum, Quecksilber in Verbindungen seiner Oxyde mit den Säuren des Stickstoffs zu bestimmen, so kann dies nach Marignac*) sehr gut in Form von Oxyd geschehen. — Man erhitzt zu dem Behuf das Salz in einer Kugelröhre, deren eines in eine Spitze ausgezogenes Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man, so lange erhitzt wird, trockene Luft durchleitet, wodurch man leicht die völlige Zersetzung des Salzes vollbringt, ohne doch die Temperatur zu erreichen, bei welcher das Oxyd selbst zerlegt werden würde.

5. *Bestimmung durch Maassanalyse nach Liebig***).

Dieselbe beruht darauf, dass phosphorsaures Natron zwar aus salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, nicht aber aus Quecksilberchloridlö-

*) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849. 594.
**) Annal. der Chem. u. Pharm. 85. 307.

sung phosphorsaures Quecksilberoxyd in Gestalt eines anfangs flockigen, bald aber krystallinisch werdenden, weissen Niederschlages fällt, und dass daher Chlornatrium den in ersterer Lösung entstandenen Niederschlag — so lange er noch nicht krystallinisch geworden — mit Leichtigkeit wieder löst, indem sich phosphorsaures Natron und Quecksilberchlorid bilden. Kennt man daher die zur Lösung des Niederschlages erforderliche Menge Kochsalz, so ergiebt sich daraus auch die des Quecksilbers; denn je 1 Aeq. Chlornatrium löst 1 Aeq. Quecksilberoxyd (in Form von phosphorsaurem Oxyd).

a. *Kochsalzlösung.* Man kann sich sehr gut der Zehnteläquivalent-Kochsalzlösung bedienen. Jeder CC. derselben, enthaltend 0,005846 Grm. Na Cl, entspricht somit 0,010805 Hg O.

b. *Herstellung der Quecksilberoxydlösung.* Dass dieselbe frei von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen sein und alles Quecksilber als Oxyd enthalten müsse, ergiebt sich aus dem Gesagten von selbst; aber auch eine gewisse Verdünnung ist nöthig, wenn der Versuch gut gelingen soll. Nach Liebig's Angabe ist es zweckmässig, wenn die zur Probe dienende Quecksilberlösung in 10 CC. nicht mehr als etwa 0,2 Grm. Oxyd enthält. — Findet man daher bei einem ersten vorläufigen Versuch, dass die Concentration zu stark ist, so verdünnt man entsprechend, ehe man zur eigentlichen Bestimmung schreitet. — Die Quecksilberlösung darf ferner keine fremden Metalle und nicht zu viel freie Säure enthalten; sie enthält von letzterer die richtige Menge, wenn nach dem Zusatz der sogleich anzugebenden Menge von phosphorsaurer Natronlösung die Mischung nicht mehr sauer reagirt. Eine zu stark saure Lösung versetzt man mit kohlensaurem Natron, bis sich basisches Salz niederschlägt, und löst dieses mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder auf.

c. *Ausführung.* Dieselbe lässt sich in zweierlei Art bewerkstelligen; am besten wendet man beide an, da die erste ein etwas zu hohes, die zweite ein etwas zu niedriges Resultat liefert, und sich somit bei Combinirung beider die Fehler ausgleichen.

Methode I. Man misst 10 CC. von der Quecksilberlösung in ein Becherglas ab, setzt 3 bis 4 CC. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron zu und lässt sogleich, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden, Kochsalzlösung — zuletzt sehr behutsam — zufliessen, bis der Niederschlag eben verschwunden ist.

Angenommen, man habe hierzu 20,5 CC. Kochsalzlösung verbraucht, so misst man (Methode II.) jetzt 20,5 CC. derselben Kochsalzlösung ab, setzt 3 bis 4 CC. phosphorsaure Natronlösung zu und lässt zu dieser Mischung aus einer Bürette von der nämlichen Quecksilberlösung fliessen, bis ein bleibender Niederschlag sich eben einstellt. Gesetzt, man habe dazu 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ergiebt sich der wahre Gehalt derselben aus der Betrachtung, dass $20,5 + 20,5 = 41$ CC. Kochsalzlösung $10 + 10,25 = 20,25$ CC. Quecksilberoxydlösung entsprochen haben. Da nun 1 CC. Kochsalzlösung 0,010805 Grm. Quecksilberoxyd

entspricht, so entsprechen 41 CC. 0,443005 Grm. — Diese waren in den 20,25 CC. der Quecksilberlösung enthalten.

Das Verfahren, in dieser Weise ausgeführt, liefert, wie Liebig durch zahlreiche Belege erwiesen hat, sehr annähernde Resultate, z. B. 0,1878 Grm. statt 0,1870, — 0,174 Grm. statt 0,1748 Grm. — 0,1668 Grm. statt 0,1664 Grm. etc., ist aber nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig.

Aus diesem Grunde verzichte ich darauf, die Fr. Mohr'sche Modification des genannten Verfahrens*), welche darin besteht, dass man das phosphorsaure Natron durch Ferridcyankalium ersetzt, hier ausführlicher zu besprechen.

§. 119.

5. Kupferoxyd.

a. Auflösung.

Die meisten Verbindungen des Kupferoxyds lösen sich in Wasser. Das metallische Kupfer löst man am besten in Salpetersäure. Das Kupferoxyd und seine in Wasser unlöslichen Salze kann man in Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure lösen. Schwefelkupfer erwärmt man so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint. Durch Zusatz von etwas Salzsäure kann man die vollständige Zersetzung sehr beschleunigen.

b. Bestimmung.

Das Kupfer kann nach §. 85 als Oxyd, als Metall oder als Sulfür gewogen werden. In die Form des Oxyds bringt man es entweder geradezu durch Fällung oder Glühen oder nach vorhergegangener Fällung als Schwefelkupfer, — der Bestimmung als Sulfür geht entweder eine Fällung als Sulfid oder als Rhodanür voraus. Ausser diesen gewichtsanalytischen kann man noch verschiedene maassanalytische, wie auch indirecte Methoden anwenden.

Man kann überführen

1. In Kupferoxyd:

a. durch directe Fällung als solches:

Sämmtliche in Wasser lösliche Kupferoxydsalze, sowie diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen in Salpetersäure entfernen lassen, sofern keine nichtflüchtige organische Substanz zugegen ist.

b. Durch Fällung nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.

Die in a. genannten Salze, sofern eine nichtflüchtige organische

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode 2. 66.

Substanz beigemischt ist; also namentlich Kupfersalze mit nichtflüchtigen organischen Säuren.

c. Durch Fällung als Schwefelkupfer.

Sämmtliche Verbindungen ohne Ausnahme.

d. Durch Glühen:

Die Sauerstoffsalze mit leicht flüchtigen oder in der Hitze leicht zersetzbaren Säuren (kohlensaures, salpetersaures Kupferoxyd).

2. In Metall.

Das Kupferoxyd in allen Lösungen, welche frei sind von durch Zink fällbaren anderweitigen Metallen.

3. In Kupferrhodanür, beziehungsweise Kupfersulfür.

Das Kupferoxyd in allen Fällen, in denen andere durch Rhodankalium fällbare Metalle nicht zugegen sind.

Von den verschiedenen Methoden, das Kupfer zu bestimmen, ziehe ich bei freigestellter Wahl und wenn eine Fällung nicht umgangen werden kann, die zweite allen anderen vor, da sie rascher ausführbar und dabei mindestens eben so genau ist als die erste. Die dritte Methode findet vorzugsweise bei Scheidungen des Kupfers von anderen Metallen Anwendung. Die maassanalytischen Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, erreichen aber in Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit des Resultates nicht die Methode 2. — Für technische Zwecke sind ausserdem noch colorimetrische Methoden von Heine, von Hubert, Jacquelain, A. Müller u. A. in Gebrauch. Alle beruhen auf der Vergleichung der ammoniakalischen Kupferoxydlösung von unbestimmtem Gehalt mit solchen von bekanntem Gehalt *).

Die indirecte Methode der Kupferbestimmung von Levol, welche auf der Gewichtsabnahme eines Kupferstreifens beruht, der mit der ammoniakalischen Kupferlösung bei Luftabschluss bis zur Entfärbung digerirt wird, ist zeitraubend und giebt leicht falsche Resultate (Phillips **); das Letztere gilt auch von der indirecten Methode von Runge, welche darin besteht, dass man die von Salpetersäure und Eisenoxyd freie Kupferlösung, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure, in einem Kolben mit einem gewogenen Kupferstreifen kocht und, nach eingetretener Entfärbung, die Gewichtsabnahme des Letzteren bestimmt.

---

*) Da es den Zwecken dieses Werkes etwas ferner liegt, diese im Principe den Silberstrichproben einigermaassen ähnliche Methoden aufzunehmen, so verweise ich in Betreff derselben auf Al. Müller, das Complementärcolorimeter, Chemnitz 1854, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, p. 222.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 208.

1. *Bestimmung als Kupferoxyd.*

a. Durch directe Fällung als solches.

α. Aus neutraler oder saurer Lösung.

Man erhitzt die am zweckmässigsten in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, ziemlich verdünnte Kupferlösung zum anfangenden Kochen, fügt reine etwas verdünnte Natron- oder Kalilauge zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhält noch einige Minuten bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt die Flüssigkeit, übergiesst den Niederschlag mit Wasser, erhitzt zum Kochen, lässt etwas absitzen und wiederholt die eben beschriebene Operation noch ein oder zwei Mal. Zuletzt bringt man den gesammten Niederschlag auf das Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser vollkommen aus, trocknet und glüht in einem Platintiegel nach §. 53. Nach heftigem Glühen, wobei die Einwirkung reducirender Gase auf das Oxyd zu vermeiden ist, und nachdem man die Filterasche mit dem Inhalt des Tiegels vereinigt hat, bringt man diesen unter eine Glocke über Schwefelsäure, stellt ihn auf die Wage, wenn er eben erkaltet ist, und wägt möglichst schnell.

Sollten sich Theilchen des Kupferoxyds so fest an die Schale angesetzt haben, dass sie auf mechanische Weise sich nicht wegbringen lassen (was jedoch bei genauer Befolgung der oben beschriebenen Methode nicht leicht der Fall sein wird), so löst man dieselben nach vollständigem Auswaschen der Schale in einigen Tropfen Salpetersäure und dampft die so erhaltene Lösung, welche, wenn sie zuviel betragen sollte, durch Abdampfen bis auf einen ganz kleinen Rest zu concentriren ist, über dem Oxyd ab, bevor man dasselbe glüht.

Eigenschaften des Niederschlages §. 85. Diese Methode giebt bei genauer Befolgung der gegebenen Regeln ganz genaue Resultate.

Bei Nichtbeachtung der gegebenen Regeln kann das Resultat zu hoch oder zu niedrig ausfallen. So schlägt sich nicht alles Kupferoxyd nieder, wenn man eine concentrirte Lösung fällt, — so bleibt der Niederschlag alkalihaltig, wenn man nicht sehr sorgfältig mit heissem Wasser auswäscht, — so erhält man ein zu grosses Gewicht, wenn man den geglühten Niederschlag vor dem Wägen eine Zeit lang an der Luft stehen lässt etc., — so ein zu niedriges, wenn man das Filter mit dem Oxyd glüht, da hierdurch letzteres mehr oder weniger reducirt wird. — Hat sich Oxyd reducirt, so befeuchtet man mit etwas Salpetersäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und erhitzt behutsam, zuletzt heftig.

Man mache es sich zur Regel, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser auf einen Kupfergehalt zu prüfen. Erfolgt hierdurch Bräunung oder Niederschlag, während man doch genau nach Angabe gefällt hat, so ist ein Gehalt der Flüssigkeit an organischer Substanz die Ursache. Man engt in diesem Falle Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen ein, fällt mit Schwefelwasserstoffwasser, verfährt mit dem ausgewaschenen Schwefelkupfer nach c. und

filtrirt das erhaltene Oxyd zur Hauptmenge. — Ebenso versäume man nie, das Kupferoxyd nach dem Wägen in Salzsäure zu lösen, um einen etwaigen Gehalt desselben an Kieselsäure zu entdecken und nöthigenfalls zu bestimmen.

β. Aus alkalischer Lösung.

Auch aus ammoniakalischer Auflösung kann das Kupferoxyd durch Natron oder Kali gefällt werden. Man verfährt in der Hauptsache wie in a. Nach dem Fällen erhitzt man, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos geworden, und filtrirt alsdann so rasch wie möglich ab. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erkalten, so löst sich wieder ein wenig von demselben auf und man erleidet Verlust.

b. Durch Fällung als Oxyd nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.

Man erhitzt in einem Porzellantiegel bis zur Zerstörung der organischen Substanz, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wenn nöthig, und verfährt nach a. α. oder (nach vorhergegangenem Abdampfen) nach d. —

c. Durch Fällung als Schwefelkupfer.

Man versetzt die Lösung, welche alkalisch, neutral oder mässig sauer sein kann, aber keinen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthalten darf, je nach der Menge des Kupfers, entweder mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, oder man fällt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach völliger Ausscheidung und nachdem man sich überzeugt hat, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefärbt oder gefällt wird, rasch ab, wäscht den Niederschlag ohne Pause mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trocknet ihn im Filter etwas rasch. Alsdann schüttet man dessen Inhalt in ein Becherglas, verbrennt das Filter in einem kleinen Porzellanschälchen, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, übergiesst mit mässig verdünnter Salpetersäure, setzt etwas Salzsäure zu und erwärmt gelinde, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden. Man verdünnt nun mit Wasser, filtrirt und fällt nach a.

Anstatt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff oder einem alkalischen Schwefelmetall als Schwefelkupfer zu fällen, kann man dies auch mit unterschwefligsaurem Natron bewerkstelligen. Man erhitzt die Kupferlösung, welche nöthigenfalls durch Abdampfen mit Schwefelsäure von Salzsäure und Salpetersäure möglichst zu befreien ist, in hinlänglich verdünntem Zustande zum Kochen und versetzt sie mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Sobald sich derselbe absetzt und die über demselben stehende

Flüssigkeit nur suspendirten Schwefel enthält, ist alles Kupfer gefällt. Der Niederschlag ist Kupfersulfür (Cu_2S) und lässt sich leicht auswaschen, ohne dass er sich oxydirt (Flajolot *). Man verwandelt denselben schliesslich in Kupferoxyd, wie zuvor angegeben.

Anstatt das Kupfersulfid oder Sulfür in Kupferoxyd überzuführen, kann man es auch in einem Schiffchen sammeln und dieses in einer Röhre glühen, durch welche Wasserstoff geleitet wird. Man erhält so reines Kupfersulfür (Berzelius, — Brunner).

d. Durch Glühen,

Man erhitzt das zu zersetzende Salz in einem Platin- oder Porzellantiegel bei anfangs ganz gelinder, allmählich zum heftigen Glühen gesteigerter Hitze und wägt den Rückstand. Da das salpetersaure Kupferoxyd bei der Zersetzung stark spritzt, so bringt man es zweckmässig in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stellt diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten und glüht so. Resultate bei gehöriger Vorsicht sehr genau. — Auch Kupfersalze mit organischen Säuren lassen sich durch blosses Glühen in Kupferoxyd überführen, indem man den erst entstehenden oxydulhaltigen Rückstand durch wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen zuletzt vollständig oxydirt. Doch erleidet man dabei wegen des schwer zu vermeidenden Spritzens leicht Verlust.

2. *Bestimmung als metallisches Kupfer.*

Die Methode, das Kupfer mit Eisen oder Zink zu fällen und als Metall zu wägen, ist schon seit sehr langer Zeit empfohlen, vergleiche Pfaff's Handbuch der analytischen Chemie, Altona 1822, Bd. 2. Seite 269 **), woselbst mit Angabe der Gründe dem Zinke als Fällungsmittel der Vorzug eingeräumt, auch bereits der Schwefelwasserstoff als Mittel empfohlen ist, die beendigte Ausfällung zu erkennen.

Man führt die Methode, welche in meinem Laboratorium seit drei Jahren mit bestem Erfolge in fortwährendem Gebrauche ist, nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Art aus.

Die von Salpetersäure freie, also nöthigenfalls durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure davon zu befreiende, Kupferlösung bringt man in eine gewogene Platinschale, verdünnt sie nöthigenfalls mit etwas Wasser, wirft ein Stückchen in Salzsäure ohne Rückstand löslichen Zinks hinein und fügt, wenn nöthig, so viel Salzsäure hinzu, dass eine mässige

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

**) Ich führe absichtlich diese Stelle an, weil ich es für Unrecht halten würde, wenn man die Methode, das Kupfer durch Eisen zu fällen, als Methode von Kerl und die, es mit Zink zu fällen, als Methode von Fr. Mohr bezeichnete. Ich sage dies im Hinblick auf die Abhandlung von Fr. Mohr, Annal. der Chem. u. Pharm. 96. 215 und Bodemann's Probirkunst von Kerl, Seite 220.

Wasserstoffentwickelung eintritt. Sollte diese dagegen durch zu bedeutendes Vorwalten von Säure allzustark sein, so fügt man noch etwas Wasser zu. Die Schale bedeckt man mit einem Uhrglase, welches später in die Schale abgespritzt wird. Die Ausscheidung des Kupfers beginnt sogleich, ein grosser Theil setzt sich in Gestalt eines festen Ueberzugs an das Platin an, ein anderer scheidet sich — namentlich wenn die Kupferlösung concentrirter ist — in Gestalt rother schwammiger Massen aus. Erwärmung befördert, ist aber nicht erforderlich, dagegen muss stets soviel freie Säure zugegen sein, dass Wasserstoffentwickelung stattfindet. Nach einer oder zwei Stunden etwa ist alles Kupfer gefällt. Man erkennt dies daran mit Gewissheit, dass eine kleine Probe der abgegossenen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt wird. Man untersucht jetzt, ob auch alles Zink gelöst ist, indem man mit einem Glasstäbchen fühlt, ob kein hartes Körperchen mehr vorhanden, und indem man beobachtet, ob bei Zusatz von etwas Salzsäure keine Entwickelung von Wasserstoff mehr stattfindet. Ist man auch in dieser Beziehung sicher gestellt, so giesst man die klare Flüssigkeit ab (was sehr gut von Statten geht), bringt rasch siedendes Wasser in die Schale, giesst wieder ab und wiederholt dies, bis das Waschwasser ganz frei von Salzsäure ist. Man giesst jetzt das Wasser möglichst vollständig ab, nimmt den Rest durch Aufsaugen mit Fliesspapier weg, bringt die Schale in ein auf 100° C. erhitztes Trockenschränkchen und wiegt sie mit dem vollkommen getrockneten Kupfer nach dem Erkalten. Hat man keine Platinschale zur Hand, so lässt sich die Fällung auch recht gut in einem Porzellantiegel oder Glasschälchen ausführen, nur erfordert sie etwas mehr Zeit, weil der galvanische Gegensatz zwischen Platin und Zink fehlt, auch bekommt man alles Kupfer in losen Massen, nicht wie bei der Ausführung in Platingefässen fest an der Wandung haftend.

Die Resultate sind sehr genau. Die directen Versuche Nr. 71 lieferten 100,0 und 100,06 statt 100, — gleich befriedigende Resultate erhielt Fr. Mohr, a a. O. bei Fällung im Porzellantiegel.

3. *Fällung als Kupferrhodanür* (nach Rivot*).

Man versetzt die unter Vermeidung oxydirender Substanzen bereitete salzsaure Lösung der Kupferverbindung mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure in zureichender Menge und fügt eine Auflösung von Rhodankalium zu. Das Kupfer schlägt sich sogleich und vollständig als weisses Kupferrhodanür nieder. Man sammelt dasselbe auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Man erhält so schon sehr annähernde Resultate. Der direkte Versuch Nr. 72 gab 99,66 statt 100. Da aber der Niederschlag noch

*) Compt. rend. 38. 868. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

etwas Wasser enthalten kann, so bringt man einen aliquoten gewogenen Theil desselben in ein Porzellanschiffchen, mischt etwas Schwefel hinzu, schiebt in ein Glasrohr, leitet Wasserstoffgas hindurch, erhitzt, bis der Schwefelüberschuss entwichen, wiegt das Kupfersulfür (Cu_2S), wiederholt das Glühen mit Schwefel bis zu constant bleibendem Gewicht, und berechnet den Theil aufs Ganze. Das Glühen mit Schwefel, wie es Rivot vorschreibt, in einem Porzellantiegel vorzunehmen, kann ich ganz und gar nicht empfehlen. Eigenschaften des Kupferrhodanürs und Kupfersulfürs §. 85.

4. *Maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Kupfers.*

a. Methode von Schwarz *).

Versetzt man eine Kupferoxydlösung mit einer genügenden Menge eines weinsauren Alkalis und fügt Natronlauge zu, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Erwärmt man dieselbe und fügt eine hinlängliche Menge Traubenzucker zu, so fällt nach kurzer Zeit alles Kupfer als Oxydul nieder. — Erwärmt man dieses mit Eisenchlorid und Salzsäure, so löst es sich, indem folgende Umsetzung stattfindet:

$$Cu_2O + Fe_2Cl_3 + ClH = 2CuCl + 2FeCl + HO.$$

Je 1 Aeq. Kupfer reducirt somit 1 Aeq. Eisen aus Chlorid zu Chlorür. Bestimmt man daher die Menge des letzteren, so ergiebt sich auch die Menge des Kupfers.

Man löst die abgewogene Kupferverbindung in Wasser oder Salpetersäure, versetzt sie in einer geräumigen Porzellanschale in der Kälte mit einer Auflösung von neutralem weinsauren Kali, dann mit Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, fügt zu der dunkelblauen Flüssigkeit eine wässrige Lösung von Trauben- oder Milchzucker in genügender Menge und erwärmt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit am Rande eine braune Färbung zeigt, zum Beweis, dass alles Kupfer gefällt ist, und das Kali nun auf den Zucker bräunend wirkt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird filtrirt. Es läuft meistens eine tiefbraune Flüssigkeit ab, welche, wenn Waschwasser hinzukommt, eine gelblichtrübe Berührungsschicht darbietet. Beim Mischen verschwindet dieselbe sogleich und rührt somit nicht von durchs Filter gedrungenem Kupferoxydul her. — Das Kupferoxydul wird mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft; in der Schale fest haftendes Kupferoxydul lässt man darin. Man bringt nun das Filter mit dem Oxydul in die Schale, setzt reine (von Salpetersäure, von Chlor und von Chlorür freie) Eisenchloridlösung in einigem Ueberschuss nebst etwas Salzsäure zu und erwärmt unter Umrühren gelinde, wodurch sich das anfangs entstandene Kupferchlorür leicht löst. Die erhaltene grüne Lösung filtrirt man in einen geräumigen Kolben, wäscht die Reste des ersten Filters mit heissem Wasser wohl aus und bestimmt nun — nach Abkühlung bis zu etwa 25° C. —

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84. 84.

die Menge des entstandenen Eisenchlorürs nach §. 112. 2. Je 28 Theile Eisen, welche im Zustande von Oxydul oder Chlorür vorhanden sind, entsprechen 31,68 Theilen Kupfer. — Die Resultate sind befriedigend. Bei direkten Versuchen wurden 99,4 und 100,2 statt 100 erhalten.

Fr. Mohr *) löst das Kupferoxydul statt in Eisenchlorid und Salzsäure in Salzsäure unter Zusatz von ziemlich viel Chlornatrium, verdünnt und titrirt die Kupferchlorürlösung ohne Entfernung des Filters. Er erhielt 98,51 und 98,68 statt 100. Die hier angestellten Versuche lieferten 98,08 und 99,03. Der Grund, weshalb diese Methode so leicht zu niedrige Resultate liefert, ist der, dass eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür weit rascher Sauerstoff anzieht, als eine Eisenchlorürlösung. Ich kann somit die Mohr'sche Modification nicht als eine Verbesserung des Schwarz'schen Verfahrens erachten.

b. Methode von Fleitmann **).

Ist die Lösung eine saure salpetersäurefreie, so fällt man das Kupfer mit Zink genau wie in 2, digerirt mit verdünnter Schwefelsäure, bis alles Zink sicher gelöst ist und fügt, wenn die Lösung eisenhaltig war, nach vollständigem Auswaschen des Kupfers, Eisenchloridlösung und Salzsäure zu. Das Kupfer löst sich rasch, das doppelte Aequivalent Eisenoxydul liefernd. Man verdünnt jetzt und titrirt mit Chamäleonlösung. 56 Eisen, welche als Oxydul vorhanden sind, entsprechen 31,68 Kupfer. Diese Methode kann offenbar nur in dem Falle bequemer sein als die in 2. angegebene, wenn man viele Kupferbestimmungen nach einander zu machen hat. Ihre auf einem Umwege erhaltenen Resultate erreichen die Genauigkeit nicht, welche das directe Wägen des reinen Kupfers gewährt, differiren aber gewöhnlich doch nur um 1 bei 100.

Enthält die Lösung Salpetersäure oder durch Zink reducirbare Metalle (z. B. Wismuthoxyd, Bleioxyd), so bewirkt man die Fällung in der ammoniakalischen, nöthigenfalls filtrirten Kupferlösung, indem man dieselbe mit fein geraspeltem oder gefeiltem Zink mässig erwärmt, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden und alles Kupfer gefällt ist. Man wäscht dasselbe zuerst mit heissem Wasser vollständig aus, digerirt es mit verdünnter Schwefelsäure, um den Zinküberschuss zu entfernen, wäscht neuerdings mit Wasser aus und verfährt endlich wie zuvor.

c. Methode von de Haen ***).

Diese in meinem Laboratorium ermittelte Methode empfehle ich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Kupfermengen rasch zu bestimmen. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn ein ge-

*) Lehrbuch der Titrirmethode, pag. 202.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 141.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 91. 237.

löstes Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt wird, sich Kupferjodür und freies Jod ausscheiden, welches letztere in der Jodkaliumlösung gelöst bleibt: $2(CuO,SO_3) + 2KJ = Cu_2J + 2KO,SO_3 + J$. — Bestimmt man nun das Jod nach der Bunsen'schen Methode (§. 145), so erfährt man die Menge des Kupfers. Bei der Ausführung verfährt man zweckmässig folgendermaassen. Man führt das Kupfer in schwefelsaure Lösung über, welche am besten neutral ist, aber auch ohne allen Nachtheil eine mässige Menge freie Schwefelsäure enthalten kann. Diese Lösung verdünnt man in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen, so zwar, dass 100 CC. etwa 1 bis 2 Grm. Kupferoxyd enthalten. Man bringt jetzt etwa 10 CC. der Bunsen'schen Jodkaliumlösung in ein geräumiges Becherglas, fügt 10 CC. der besagten Kupferlösung zu, mischt, setzt alsdann ungesäumt schweflige Säure zu und verfährt überhaupt nach §. 145. — Eisenoxyd und andere das Jodkalium zersetzende Substanzen, ferner freie Salpetersäure, auch freie Salzsäure in der Kupferlösung sind auszuschliessen, auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen lässt, bevor man schweflige Säure zufügt. — Vermeidet man diese Punkte, so sind die Resultate genau. So erhielt Herr de Haen statt 0,3566 Kupfervitriol 0,3567, — statt 100 metallischen Kupfers 99,89 und 100,1. Weitere Versuche über denselben Gegenstand (Anal. Belege Nr. 73) haben mich belehrt, dass die genannte Methode zwar befriedigende, aber doch nicht stets so genaue Resultate liefert, wie man aus den angeführten de Haen'schen Zahlen entnehmen könnte. — Versuche, den nachtheiligen Einfluss anwesender Salpetersäure dadurch zu beseitigen, dass ich — nach Fr. Mohr's Vorschlag — zu der Salpetersäure enthaltenden Lösung erst Ammon im Ueberschuss, dann Salzsäure bis zum geringen Vorwalten setzte, gaben mir sehr unbefriedigende Resultate. Der Grund davon ist der, dass eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von salpetersaurem Ammon schon nach kurzer Zeit aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit zu setzen beginnt.

d. Methode von Carl Mohr *).

Das Princip derselben ist folgendes: Tröpfelt man Cyankaliumlösung zu einer ammoniakalischen Kupferlösung, so verschwindet allmählich die lasurblaue Farbe und endlich wird die Flüssigkeit farblos oder richtiger schwach gelblich. Es bildet sich hierbei Cu_2Cy,NH_4Cy und KO; die Hälfte des Cyans, die hierbei ausgeschieden wird, liefert auf das freie Ammoniak einwirkend, wie Liebig **) gezeigt hat, Harnstoff, oxalsauren Harnstoff, Cyanammonium und ameisensaures Ammon. Die Zersetzung ist keine unter allen Verhältnissen gleichmässige, es hat vielmehr

*) Fr. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode 2. 91.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 118.

die Menge und Concentration des Ammons einen bedeutenden Einfluss auf dieselbe. Diese Beobachtung Liebig's fand ich vollkommen bestätigt, auch ergab sich mir, dass anwesende neutrale Ammonsalze die Resultate verändern (Anal. Belege Nr. 74). Die sehr bequeme Methode ist daher leider einer nur ganz beschränkten Anwendung fähig und auf ihre Resultate kann man sich nur in wenigen Fällen verlassen. Beim Gebrauche titrirt man die Cyankaliumlösung auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt und wendet sie dann auf die zu untersuchende Kupferlösung an. Den Versuch führt man in einer Porzellanschale aus, die Endreaction ist hinlänglich erkennbar. Andere Metalle, deren Oxyde sich in Ammon lösen, z. B. Zink, dürfen nicht zugegen sein, arsenige und Arsensäure sind ohne Einfluss.

e. Ausser den genannten maassanalytischen Methoden sind noch mehrere andere in Vorschlag gekommen, welche ich aber — da sie noch weniger zuverlässig sind, als die mitgetheilten — hier nur kurz erwähne.

α. Methode von Pelouze (siehe vorige Auflage, pag. 195). Endreaction schwer zu erkennen. Resultate aus diesem Grunde leicht um mehrere Procente abweichend.

β. Früher mitgetheilte Methode von Carl Mohr*). Reduction der schwach sauren Kupferlösung durch Eisen und Bestimmung des gebildeten Eisenoxyduls. Resultate unzuverlässig, oft um 12 Procente und mehr zu hoch.

γ. Methode von Leeshing**), Ausfällung mit oxalsaurem Kali.

§. 120.

6. Wismuthoxyd.

a. Auflösung.

Das metallische Wismuth, das Oxyd und alle sonstigen Wismuthverbindungen löst man am zweckmässigsten in mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Wismuth wird nach §. 86 als Oxyd oder als chromsaures Wismuthoxyd gewogen. In erstere Form führt man die Verbindungen entweder durch Glühen oder durch Fällung als basisch kohlensaures Salz über, welcher man zuweilen eine Abscheidung als Schwefelwismuth vorhergehen lässt.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 92. 97.
**) Journ. f. prakt. Chem. 61. 376.

Man kann überführen

1) in Wismuthoxyd:

a. *durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd:* Sämmtliche Wismuthverbindungen, welche sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Wismuthoxyd lösen, so dass gleichzeitig keine andere Säure in der Lösung bleibt.

b. *durch Glühen:* α. Wismuthsalze mit leichtflüchtigen Sauerstoffsäuren. — β. Wismuthsalze mit organischen Säuren.

c. *durch Fällung als Schwefelwismuth:* Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.

2. In chromsaures Wismuthoxyd:

Alle in 1. a. genannten Verbindungen.

1. *Bestimmung des Wismuths als Oxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd.

Man versetzt die Wismuthlösung, nachdem man sie, sofern sie zu concentrirt sein sollte, mit Wasser verdünnt hat, mit kohlensaurem Ammon unter Vermeidung eines irgend bedeutenden Ueberschusses (ob durch die Verdünnung mit Wasser basisch salpetersaures Wismuthoxyd niedergeschlagen worden ist oder nicht, ist für die Bestimmung völlig gleichgültig), erhitzt längere Zeit bis fast zum Kochen, filtrirt alsdann, trocknet und glüht. Man verfährt hierbei genau wie beim Glühen des kohlensauren Bleioxyds (§. 116). Das kohlensaure Wismuthoxyd geht durch das Glühen in reines Oxyd über. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 86. — Die Methode giebt, wenn die angegebenen Bedingungen ihrer Zulässigkeit erfüllt sind, sehr genaue Resultate. Dieselben sind in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, da das kohlensaure Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammon nicht absolut unlöslich ist. — Würde man auf die angegebene Art das Wismuth aus einer Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltenden Lösung fällen, so bekäme man ein unrichtiges Resultat, weil im ersten Falle das Oxyd einen Gehalt an basisch schwefelsaurem Salze, im letzten von basischem Chlorwismuth haben würde. — Filtrirte man den Niederschlag ohne zu erwärmen ab, so würde man einen bedeutenden Verlust erleiden, weil in dem Falle sich noch nicht alles basisch kohlensaure Wismuthoxyd ausgeschieden hätte (Ver. Nr. 75).

b. Durch Glühen.

α. Verbindungen wie kohlensaures odes salpetersaures Wismuthoxyd glüht man in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen.

β. Bei Verbindungen mit organischen Säuren verfährt man wie bei den entsprechenden Kupferverbindungen §. 119. 1. d.

c. Durch Fällung als Schwefelwismuth.

Man fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. (Dem zum Verdünnen bestimmten Wasser setzt man etwas Essigsäure zu, so dass kein basisches Salz gefällt wird.) Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat und man durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser die Ueberzeugung gewonnen hat, dass alles Wismuth ausgefällt ist, filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn aus; — oder man versetzt mit Ammon bis zur Abstumpfung der freien Säure, dann mit Schwefelammonium im Ueberschuss.

Hätte man die feste Ueberzeugung, dass mit dem Schwefelwismuth kein freier Schwefel gefällt worden ist, so könnte man es als solches wägen. Da man aber bei Wismuthverbindungen meist mit sehr sauren, salpetersäurehaltigen Lösungen zu thun hat, so dass leicht etwas Schwefelwasserstoff zersetzt werden kann, so ist es am sichersten, das Schwefelwismuth in Oxyd zu verwandeln.

Man bringt zu diesem Behuf das Filter mit dem Niederschlage nach dem Auswaschen noch feucht in ein Becherglas, erwärmt mit mässig starker Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung, verdünnt mit Wasser, dem man etwas Essigsäure oder Salpetersäure zugesetzt hat, filtrirt, wäscht mit eben solchem Wasser das Filter aus und fällt das Filtrat nach a.

2. *Bestimmung des Wismuths als chromsaures Wismuthoxyd* (nach J. Löwe *).

Man giesst die möglichst neutrale, nöthigenfalls von überschüssiger Salpetersäure durch Abdampfen im Wasserbade befreite Wismuthoxydlösung in eine in einer Porzellanschale befindliche warme Auflösung von reinem sauren chromsauren Kali unter Umrühren ein und sorgt dafür, dass das chromsaure Alkali etwas vorwaltet. Das Gefäss, in dem sich die Wismuthlösung befand, spült man mit salpetersäurehaltigem Wasser nach. Der entstandene Niederschlag muss durch seine ganze Masse orangegelb und dicht sein, ist er eigelb und flockig, so fehlt es an chromsaurem Kali. Nach Zusatz einer neuen Menge desselben kocht man in dem Falle, bis der normale Zustand eingetreten, vermeidet aber immer einen zu grossen Ueberschuss des Kalisalzes. Man kocht jetzt den Inhalt der Schale unter Umrühren 10 Minuten lang, wäscht den Niederschlag anfangs durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Decantiren durch ein gewogenes Filter, zuletzt auf diesem mit siedendem Wasser vollständig aus, trocknet

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 464.

denselben bei etwa 120° C. und wägt. Eigenschaften und Zusammensetzung des Niederschlags §. 86 *). Resultate recht befriedigend.

§. 121.

7. Cadmiumoxyd.

a. Auflösung.

Cadmium, Cadmiumoxyd und alle in Wasser unlöslichen Cadmiumverbindungen löst man in Salzsäure oder Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Cadmium wird nach §. 87 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelcadmium* gewogen.

Man kann verwandeln in

1. Cadmiumoxyd:
   a. *durch Fällen*: Die in Wasser löslichen Verbindungen, — diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salzsäure entfernt wird, — Cadmiumsalze mit organischen Säuren.
   b. *durch Glühen:* Die Cadmiumsalze mit leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren unorganischen Sauerstoffsäuren.
2. Schwefelcadmium:
   Sämmtliche Cadmiumverbindungen ohne Ausnahme.

1. *Bestimmung als Cadmiumoxyd.*

a. Durch Fällung.

Man fällt mit kohlensaurem Natron oder Kali und glüht den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, wodurch er in reines Oxyd übergeht. Verfahren beim Fällen und Glühen wie bei Zink §. 108. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 87. Genauigkeit und Fehlerquellen wie bei Zink §. 108.

b. Durch Glühen.

Verfahren wie bei Zink §. 108.

---

*) Pearson (Phil. Magaz. XI. 204, auch Journ. f. prakt. Chem. 68. 255) giebt als Formel des Niederschlags BiO_3, CrO_3, damit im Widerspruch 1 Grm. Wismuth in 1,491 chromsaurem Wismuthoxyd an. Beide Angaben sind unrichtig. — Seine maassanalytische Bestimmung beruht auf der falschen Annahme, das chromsaure Wismuthoxyd sei in verdünnter Salpetersäure unlöslich, während dies doch nur dann der Fall ist, wenn chromsaures Kali in hinlänglicher Menge vorwaltet.

2. *Bestimmung als Schwefelcadmium.*

Man fällt neutrale oder saure Lösungen mit in hinlänglichem Ueberschuss anzuwendendem Schwefelwasserstoffwasser oder Gas, alkalische mit Schwefelammonium, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 87. Resultate genau.

Sollte das Schwefelcadmium freien Schwefel enthalten, so verwandelt man es in salpetersaures Cadmiumoxyd oder Chlorcadmium und fällt als kohlensaures Salz. Verfahren wie bei Zink §. 108. — Häufig lässt sich dem Niederfallen des Schwefels dadurch vorbeugen, dass man zur Cadmiumlöung Cyankalium fügt bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Anhang zur fünften Gruppe.

§. 122.

8. Palladiumoxydul.

Das Palladiumoxydul führt man zum Behufe seiner Bestimmung in metallisches Palladium über. Zu dem Ende lassen sich verschiedene Methoden anwenden.

a. Man versetzt die mit kohlensaurem Natron fast vollkommen neutralisirte Lösung des Palladiumchlorürs mit einer Auflösung von Cyanquecksilber, lässt längere Zeit digeriren, filtrirt den bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit entstehenden gelbweissen Niederschlag von Palladiumcyanür ab, wäscht ihn aus, trocknet, glüht und wägt das daraus resultirende Metall. — Enthält die Lösung salpetersaures Oxydul, so verdampfe man sie erst mit Salzsäure zur Trockne, denn der aus jener erhaltene Niederschlag verpufft beim Glühen (Wollaston).

b. Man versetzt die Lösung des Palladiumchlorürs oder salpetersauren Oxyduls mit ameisensaurem Natron oder Kali und erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Das Palladium schlägt sich in glänzenden Blättchen nieder (Döbereiner).

c. Man fällt die saure Palladiumlösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, röstet und führt entweder das entstandene basisch schwefelsaure Palladiumoxydul durch Glühen über dem Gasgebläse in reines Metall über, oder man löst es in Salzsäure und fällt nach a.

Das *metallische Palladium* läuft in gelinder Glühhitze violett bis blau an, erhält aber in höherer Temperatur seinen Glanz wieder. Eine merkliche Gewichtsdifferenz findet dabei nicht statt; es schmilzt nur bei den

höchsten Temperaturgraden. Es löst sich leicht in Königswasser, schwer in reiner, leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, schwer in kochendem Schwefelsäurehydrat.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Zinnoxydul, arsenige und Arseniksäure, (Molybdänsäure).

§. 123.

1. Goldoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Gold und sämmtliche in Wasser unlösliche Goldverbindungen erwärmt man mit Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu bis zur erfolgten Lösung, oder man digerirt wiederholt mit starkem Chlorwasser. Letztere Methode wendet man namentlich dann an, wenn man kleine Mengen Gold lösen und beigemengte fremde Oxyde ungelöst lassen will.

b. Bestimmung.

Das Gold wird stets als reines Metall gewogen. In diesen Zustand bringt man seine Verbindungen entweder durch Glühen oder durch Fällen als Gold oder Schwefelgold.

Man verwandelt in

Gold:

a. *durch Glühen*: Sämmtliche Verbindungen des Goldes, in welchen keine an und für sich fixe Säure enthalten ist.

b. *durch Fällung als Gold:* Alle Verbindungen ohne Ausnahme, bei denen a. sich nicht anwenden lässt.

c. *durch Fällung als Schwefelgold:* Goldverbindungen, wenn sie sich mit gewissen anderen Metallen in einer Lösung befinden, behufs der Scheidung.

Bestimmung als metallisches Gold.

a. Durch Glühen.

Man erhitzt in einem bedeckten Porzellantiegel anfangs sehr gelinde, zuletzt zum Glühen und wägt das rückbleibende reine Gold. — Eigenschaften des Rückstandes §. 88. Resultate höchst genau.

b. Durch Fällung als Gold.

α. Ist die Goldlösung frei von Salpetersäure, so versetzt man sie

mit etwas Salzsäure, sofern sie noch keine solche im freien Zustande enthält, fügt eine klare Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im Ueberschuss zu, erwärmt gelinde ein paar Stunden hindurch, bis sich das gefällte feine Goldpulver abgesetzt hat, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht nach §. 52. Die Fällung nimmt man am besten in einer Porzellanschale vor, weil man aus einer solchen das schwere feine Pulver leichter abspülen kann, als aus einem Becherglase. — Die Genauigkeit der Resultate hängt lediglich von der Sorgfalt bei der Ausführung ab, denn Fehlerquellen hat die Methode nicht.

β. Enthält die Goldlösung Salpetersäure, so dampft man sie unter von Zeit zu Zeit erneutem Zusatz von Salzsäure im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ab, nimmt den Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser auf und verfährt mit der Lösung nach *α*. Sollte sich der Rückstand nicht klar lösen, d. h. sollte Goldpulver ungelöst bleiben, herrührend von in Chlorür und Gold zerlegtem Chlorid, so ändert dies das Verfahren in keiner Weise.

γ. In Fällen, in welchen man kein Eisen in das Filtrat zu bekommen wünscht, reducirt man das Gold mit Oxalsäure in folgender Weise. Man versetzt die, nöthigenfalls von Salpetersäure nach *β*. befreite, in einem Becherglase befindliche Lösung mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Salzsäure hinzu, falls solche noch nicht zugegen sein sollte, und stellt das Glas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Tage an einen mässig warmen Ort. Nach dieser Zeit findet sich alles Gold in gelben Blättchen ausgeschieden, welche man abfiltrirt, wäscht, trocknet und glüht.

c. Durch Fällung als Schwefelgold.

Man leitet in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag ohne zu erwärmen rasch ab und glüht ihn nach dem Auswaschen und Trocken in einem Porzellantiegel. Eigenschaften des Niederschlages §. 88. — Fehlerquellen keine.

§. 124.

2. Platinoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Platin, sowie sämmtliche in Wasser unlösliche Platinverbindungen löst man durch Digestion mit Königswasser in gelinder Wärme.

b. Bestimmung.

Das Platin wird stets im reinen Zustande gewogen. Man führt es in denselben entweder durch Fällung als Kalium-Platinchlorid, Ammo-

nium-Platinchlorid oder Schwefelplatin, durch Glühen oder durch Ausfällung mit Reductionsmitteln über.

Sämmtliche Platinverbindungen lassen sich in den meisten Fällen auf jede der angeführten Weisen in Platin überführen. Welche in speciellen Fällen die zweckmässigste ist, ergiebt die Betrachtung der Umstände leicht. Wenn sie zulässig ist, verdient die Ueberführung in Platin durch blosses Glühen den Vorzug. Die Fällung als Schwefelplatin wendet man nur bei Scheidung des Platins von anderen Metallen an.

Bestimmung als Platin.

a. Durch Fällung als Ammonium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, nöthigenfalls durch Abdampfen im Wasserbad concentrirte Lösung mit Ammon, bis der Ueberschuss der Säure (sofern welcher vorhanden) grösstentheils, aber nicht ganz, gesättigt ist, fügt Salmiak im Ueberschuss hinzu und versetzt mit einer ziemlich bedeutenden Menge absoluten Alkohols. Man lässt nunmehr den Niederschlag in dem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Glase 24 Stunden stehen, filtrirt ihn alsdann auf einem nicht gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit Weingeist von etwa 80 Proc. aus, bis die Substanzen, von denen man das Platin trennen will, weggewaschen sind, trocknet sorgfältig, glüht und wägt. — Bei dem Glühen verfährt man folgendermaassen. Man bringt den Niederschlag im Filter eingehüllt in einen gewogenen Porzellan- oder Platintiegel, bedeckt denselben und erhitzt ihn längere Zeit ganz gelinde, bis kein Salmiak mehr entweicht, alsdann nimmt man den Deckel weg, legt den Tiegel schief (§. 41) und lässt das Filter verbrennen. — Zuletzt giebt man eine Zeit lang starke Hitze und wägt dann. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen befriedigend aus, in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, weil der Platinsalmiak in Weingeist nicht ganz unlöslich ist (Vers. Nr. 15), und weil bei nicht ganz vorsichtigem Erhitzen mit den Salmiakdämpfen leicht eine Spur des unzerlegten Doppelsalzes weggeführt wird.

Ungenaue Resultate würde man erhalten, wenn man den Platinsalmiak als solchen wöge, indem es, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, nicht möglich ist, denselben durch Auswaschen mit Weingeist von allem mit niedergefallenen Salmiak zu befreien, ohne gleichzeitig einen merklichen Antheil Platinsalmiak aufzulösen. — In der Regel fallen aber so erhaltene Resultate um einige Procent zu hoch aus.

b. Durch Fällung als Kalium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung (sofern nöthig) mit Kali, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, alsdann mit Chlorkalium im geringen Ueberschuss und fügt — nöthigenfalls nach vorherigem Concentriren — eine ziemliche Menge absoluten Alkohols hinzu. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag auf

einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit 70procentigem Spiritus aus, trocknet ihn vollkommen bei 100°C. und bestimmt sein Gewicht. Man wägt alsdann eine Kugelröhre leer, bringt einen Theil des getrockneten Niederschlages in die Kugel, reinigt die Röhrenansätze mittelst einer Federfahne und bestimmt das Gewicht des Inhalts der Kugel. Man verbindet die Kugelröhre nunmehr mit einem Apparat, aus dem sich trockenes Wasserstoffgas entwickelt (Fig. 63.), erhitzt den Niederschlag in dem Wasserstoffstrome zum Glühen, bis sich keine salzsauren Dämpfe mehr entbinden (was durch Annäherung eines mit Ammon befeuchteten Stäbchens leicht zu ersehen), lässt erkalten, füllt die Röhre mit Wasser, giesst die entstandene Chlorkaliumlösung vorsichtig ab, wäscht das rückbleibende Platin sorgfältig aus, trocknet alsdann die Röhre (was am einfachsten mit Hülfe des Wasserstoffstromes geschieht) durch Erhitzen vollständig aus, wägt das erhaltene Platin und berechnet daraus die Gesammtmenge des im erst gewogenen Niederschlag enthaltenen.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen genauer aus, als bei der in a. genannten Methode, indem einerseits das Kalium-Platinchlorid unlöslicher ist, als der Platinsalmiak, und indem andererseits beim Glühen minder leicht ein Verlust entsteht. Weniger genau fallen dieselben aus, wenn man das Glühen nicht in einem Wasserstoffstrome, sondern im Tiegel vornimmt, indem alsdann die Zersetzung, wenigstens bei grösseren Mengen, nicht ganz vollständig ist. — Das Kalium-Platinchlorid als solches zu wägen, ist nicht ausführbar, da man es — ohne einen Theil zu lösen — nicht vollständig durch Auswaschen mit Weingeist von mit niedergefallenem Chlorkalium befreien kann. Statt in der Kugelröhre kann man die Reduction auch in dem in §. 111 (Fig. 61) beschriebenen Apparate, oder in einem in eine weitere Röhre geschobenen Schiffchen vornehmen.

c. Durch Fällung als Schwefelplatin.

Man fällt die Platinlösung je nach Umständen durch Schwefelwasserstoffwasser oder Gas, erhitzt die Mischung bis zum beginnenden Kochen, filtrirt, wäscht aus und glüht den getrockneten Niederschlag nach §. 52. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. — Resultate genau.

d. Durch Glühen.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Gold §. 123. — Eigenschaften des Rückstandes §. 89. Resultate höchst genau.

e. Durch Fällung mit Reductionsmitteln.

Will man das Platin aus seinen Lösungen durch Reductionsmittel regulinisch ausscheiden, so kann man sich dazu vieler Mittel bedienen. Rasch wird es gefällt durch reines Zink (welches zuletzt durch Salzsäure vollständig zu lösen ist), etwas langsamer und nur beim Erhitzen durch ameisensaure Alkalien. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus

Platin-Chloridlösung ebenfalls alles Platin aus. Der braune Niederschlag lässt beim Glühen Quecksilberchlorür entweichen und hinterlässt Platin.

§. 125.

Antimonoxyd.

a. Auflösung.

Das Antimonoxyd sowie sämmtliche in Wasser unlösliche, oder durch Wasser zersetzbare Antimonverbindungen löst man in mehr oder weniger concentrirter Salzsäure, metallisches Antimon am besten in Königswasser. Beim Kochen einer salzsauren Lösung des Antimonchlorürs verflüchtigen sich Spuren des letzteren. Concentrirt man daher eine solche Lösung durch Abdampfen, so entsteht daraus Verlust. — Wäre bei sehr verdünnten Lösungen Abdampfen geboten, so übersättige man jene mit Kalilauge. — Sollen salzsaure Lösungen von Antimonoxyd mit Wasser verdünnt werden, so fügt man zuvor, um einer Ausscheidung von basischem Salze vorzubeugen, Weinsteinsäure zu. Beim Verdünnen einer sauren salzsauren Auflösung von Antimonsäure hat man darauf zu achten, dass man das Wasser nicht allmählich und in kleineren Portionen zusetzt (in welchem Falle Trübung erfolgt), sondern in grösserer Menge und auf ein Mal (wobei die Flüssigkeit klar bleibt).

b. Bestimmung.

Das Antimon wird entweder als *Schwefelantimon*, im *regulinischen Zustande* oder als *antimonige Säure* (SbO_4) gewogen; oder aber auf maassanalytischem Wege bestimmt.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelantimon:

   Alle Antimonverbindungen ohne Ausnahme.

2. Metallisches Antimon:

   Alle Antimonverbindungen ohne Ausnahme.

3. Antimonige Säure:

   Die Oxyde des Antimons und ihre Verbindungen mit leicht flüchtigen oder zersetzbaren Sauerstoffsäuren.

Die Methode 1 ist die am häufigsten angewandte, 3 ist nur in seltenen Fällen zu gebrauchen, 2 kann auf nassem und trockenem Wege ausgeführt werden und findet fast nur bei Trennungen oder technischen Untersuchungen Anwendung. — Die Methode, das Antimon maassanalytisch zu bestimmen, ist nur dann zulässig, wenn man es als reines Oxyd in Lösung hat. Sie ist daher nur beschränkter Anwendung fähig.

1. *Fällung als Schwefelantimon.*

Man versetzt die Antimonlösung mit etwas Salzsäure, wenn sie solche noch nicht enthält, dann mit Weinsäure und verdünnt sie, wenn nöthig, mit Wasser in ziemlichem Grade. Die klare Lösung bringt man am besten in einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Korke oder einer solchen Kautschukkappe versehen ist; durch die eine Bohrung führt ein aussen im rechten Winkel gebogenes Rohr bis fast zum Boden des Kolbens, in der zweiten steckt ein nur wenig in den Kolben ragendes, aussen zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen äusseren Schenkel man ein wenig in Wasser tauchen lässt. Man leitet nun durch das erstgenannte Rohr Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten, stellt den Kolben an einen mässig warmen Ort und leitet jetzt, statt des Schwefelwasserstoffgases, Kohlensäure ein, bis der Ueberschuss des Ersteren ziemlich vollständig entfernt ist. Man filtrirt den Niederschlag ohne Unterbrechung auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn rasch und vollständig mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zusetzt, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der so gewogene Niederschlag enthält immer noch etwas Wasser, er kann ferner freien Schwefel enthalten, auch — wenn die Lösung des Antimons neben Oxyd oder Chlorid Antimonsäure oder die ihr entsprechende Chlorverbindung enthalten hat — neben Dreifach-Schwefelantimon Fünffach-Schwefelantimon.

Aus diesen Gründen ist eine weitere Prüfung desselben unerlässlich nöthig.

Man erhitzt zu dem Ende eine Probe des gewogenen Niederschlages mit starker Salzsäure. Löst sich dieselbe

a. klar, so enthält der Niederschlag nur SbS_3, scheidet sich dagegen

b. Schwefel ab, so ist entweder eine höhere Schwefelungsstufe oder eingemengter freier Schwefel vorhanden.

Im Falle a. wägt man (um das in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage enthaltene Wasser zu beseitigen) den grösseren Theil des Niederschlages in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in ein hinlänglich weites, etwa 2 Decimeter langes Glasrohr, leitet durch letzteres einen langsamen Strom kohlensauren Gases und erhitzt das Schiffchen mittelst einer darunter hin und her bewegten Lampe vorsichtig, bis der zuvor orangefarbene Niederschlag schwarz geworden ist. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, wägt und erfährt so die im aliquoten Theil und somit auch die im ganzen Niederschlage enthaltene Menge wasserfreien Schwefelantimons. Resultate genau. Der in den analyt. Bel. Nr. 76. angeführte Versuch lieferte 99,77 statt 100. Trocknet man dagegen nur bei 100°, so erhält man etwa 2,5 Proc. zu viel, vergl. ebendaselbst. Eigenschaften des Niederschlages §. 90.

Im Falle b. verfährt man eben so wie bei a. angegeben, doch erhitzt man den Inhalt des Schiffchens weit stärker und so lange, bis bei weiterem Erhitzen kein Schwefel mehr ausgetrieben wird. Hierbei wird

sowohl der Schwefel entfernt, der mit SbS_3 zu SbS_5 verbunden gewesen ist, als der, welcher mechanisch beigemengt war; der Rückstand ist reines Antimonsulfür (SbS_3). Es kann zur Controle nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung wiederum mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, in welchem Falle man jedenfalls von überschüssigem Schwefel freies SbS_3 erhält.

Die Methode, in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage den Schwefel zu bestimmen (§. 148) und das Antimon aus der Differenz zu berechnen, liefert nicht ganz richtige Resultate, weil in dem Niederschlage ausser Antimon und Schwefel auch noch Wasser enthalten ist. Soll dieses indirekte Verfahren angewandt werden, so muss immer erst dieses Wasser, so wie es in a. beschrieben worden, ausgetrieben werden.

In dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage kann man auch geradezu das Antimon bestimmen. Man wägt zu dem Ende einen aliquoten Theil in einer Kugelröhre ab, leitet Wasserstoffgas hindurch und erhitzt anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Hierbei lässt sich jedoch ein Verlust kaum vermeiden, indem sehr leicht ein kleiner Theil des Antimons dem Wasserstoffgase mechanisch folgt.

2. *Bestimmung als antimonige Säure.*

Man dampft die fragliche Verbindung mit Salpetersäure vorsichtig ab und glüht zuletzt längere Zeit, bis ihr Gewicht constant bleibt. Der Versuch kann ohne Gefahr im Platintiegel gemacht werden. Hat man mit Antimonsäure zu thun, so ist das Abdampfen mit Salpetersäure nicht nöthig. — Eigenschaften des Rückstandes §. 90.

Ich habe daselbst bereits angeführt, dass und warum es näherer Untersuchung bedürfe, ob die durch Oxydation des Antimons erhaltene Verbindung nach dem Glühen wirklich die Zusammensetzung SbO_4 habe.

3. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die in Vorschlag gekommenen Methoden, das Antimon volumetrisch zu bestimmen, beruhen entweder:

a. Darauf, dass man das Antimonoxyd in alkalischer Lösung durch eine titrirte Jodlösung in Antimonsäure verwandelt ($SbO_3 + 2\,J + 2\,NaO = SbO_5 + 2\,NaJ$) Fr. Mohr *); —

b. darauf, dass man das Antimonoxyd in salzsaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von chromsaurem Kali zu Antimonsäure oxydirt und den Ueberschuss des chromsauren Kalis mit titrirter Eisenchlorürlösung bestimmt (F. Kessler**); —

*) Lehrbuch der Titrirmethode, Nachträge zur erst. Abth. 371.
**) Poggend. Annal. 95. 204.

c. darauf, dass man das Antimon in Antimonsäure verwandelt, dieses mit titrirter Zinnchlorürlösung bei 40° C. zu Antimonoxyd reducirt und endlich den Ueberschuss des Zinnchlorürs nach Zusatz von etwas Jodkaliumlösung und Stärkekleister mit titrirter Lösung von chromsaurem Kali ermittelt (A. Streng*).

Von diesen Grundlagen ist weder die zweite noch die dritte geeignet, genaue Resultate zu liefern. Gegen die zweite habe ich zu erinnern, dass sich das Antimonoxyd in saurer Lösung um so schwieriger durch saures chromsaures Kali oder auch durch Chamäleonlösung oxydiren lässt, je concentrirter und saurer die Lösung ist, so zwar, dass man bei verschiedenen Concentrationen verschiedene Mengen der Oxydationsmittel zusetzen muss, um den Punkt, bei welchem sie vorwalten, zu erreichen (vergl. analyt. Belege Nr. 77). Die dritte Methode ist unbrauchbar, weil die Titrirungen mit Zinnchlorür und saurem chromsaurem Kali schon an und für sich unzuverlässige Resultate liefern (Seite 220).

Auch bei der ersten Methode erhält man nur unter ganz bestimmten Umständen brauchbare Resultate, denn das Antimonoxyd hat in alkalischer Lösung nicht stets gleiches Streben in Antimonsäure überzugehen, sondern diese Neigung ist bei Gegenwart von viel kohlensaurem Alkali grösser, als bei Gegenwart von wenig, und wird erst bei einem gewissen Ueberschuss constant.

Man verfahre daher also:

Eine Menge, welche etwa 0,1 Grm. Antimonoxyd enthält, wird in ungefähr 10 CC. Weinsäure und Wasser gelöst, dann so viel kohlensaure Natronlösung zugefügt, dass die Flüssigkeit etwa neutral ist. Jetzt setzt man 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron zu, dann zu der klar gebliebenen Flüssigkeit etwas Stärkekleister, und lässt endlich titrirte Jodlösung (§. 146) eintröpfeln, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau oder blauroth bleibt. Der Umstand, dass die Färbung bald darauf wieder verschwindet, darf nicht veranlassen, dass man mehr Jodlösung zusetzt.

2 Aeq. des verbrauchten Jods entsprechen 1 Aeq. Antimonoxyd.

Die so zu erhaltenden Resultate sind ganz befriedigend (Versuche Nr. 78). Die Anwendung des einfach kohlensauren Natrons, welches Fr. Mohr bei seinen Versuchen benutzte, kann ich weniger empfehlen, da einfachkohlensaures Natron schon an und für sich eine beträchtliche Menge Jod bindet und zwar eine bei verschiedenem Wasserzusatz verschiedene (Anal. Belege Nr. 79), während dies bei doppelt-kohlensaurem Natron nicht der Fall ist (Anal. Belege Nr. 80). Vergleiche hierzu auch §. 127. 5. 1, nebst den anal. Belegen Nr. 81.

---

*) Pogg. Ann. 94. 493.

§. 126.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

a. Auflösung.

Bei Auflösung der in Wasser löslichen Zinnverbindungen setzt man, um eine klare Lösung zu erhalten, etwas Salzsäure zu. Die in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Königswasser. Das Metazinnsäurehydrat kann man in Lösung bringen, indem man es mit Salzsäure kocht, diese abgiesst und dann den Rückstand mit viel Wasser versetzt. Geglühtes Zinnoxyd, sowie in Säuren unlösliche Zinnoxydverbindungen lassen sich dadurch, dass man sie feingepulvert mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat im Silbertiegel schmilzt, zur Auflösung in Salzsäure vorbereiten. — Metallisches Zinn löst man am besten in Königswasser. In der Regel wird es aber bei seiner Bestimmung in Oxyd verwandelt, ohne vorher gelöst worden zu sein. — Saure Zinnlösungen, welche Salzsäure oder ein Chlormetall enthalten, lassen sich weder so, noch nach Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Abdampfen concentriren, ohne dass sich Zinnchlorid verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Das Zinn wird als Oxyd gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Behandlung mit Salpetersäure, durch Fällung als Oxydhydrat oder durch Fällung als Schwefelzinn. Für wissenschaftliche Zwecke brauchbare Methoden, das Zinn maassanalytisch zu bestimmen, fehlen noch gänzlich trotz der zahlreichen Vorschläge, welche zu diesem Zwecke gemacht worden sind. Selbst die besten von den in Gebrauch gekommenen Methoden, Ueberführung des Zinnchlorürs in Chlorid mit titrirter Jodlösung und Erkennung der Ueberführung an der Blaufärbung zugesetzten Stärkekleisters giebt nur dann einigermaassen brauchbare Resultate, wenn man die Zinnmenge nicht aus der Formel $SnCl + ClH + J = SnCl_2 + JH$ berechnet, sondern in der Weise empirisch feststellt, dass man die Jodlösung erst auf die Lösung einer bekannten Menge zu Chlorür gelösten Zinns*) und dann auf die Lösung wirken lässt, in der man den Zinnchlorürgehalt bestimmen will. Die bei dem ersten Versuch verbrauchte Jodlösung verhält sich alsdann zu der bekannten Zinnmenge, wie die beim zweiten verbrauchte Jodlösung zu der unbekannten. Vergleiche die von Fr. Mohr**) mitgetheilten Versuche.

---

*) Um eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt darzustellen, kocht man entweder eine gewogene Menge reiner Zinnfeile unter Zusatz von Platinspänen mit Salzsäure bis zur Lösung oder man löst eine gewogene Menge Zinnchlorür-Chlorammonium ($SnCl + NH_4Cl + aq$) in salzsäurehaltigem Wasser.

**) Dessen Titrirbuch pag. 308.

Man kann verwandeln in

Zinnoxyd:

a. durch Behandeln mit Salpetersäure: metallisches Zinn und diejenigen Zinnverbindungen, welche keine fixen Säuren enthalten, sofern keine Chlorverbindungen zugegen sind;

b. durch Fällung als Oxydhydrat: alle Zinnverbindungen, welche flüchtige Säuren enthalten, sofern nichtflüchtige organische Substanzen und Eisenoxyd nicht zugegen sind;

c. durch Fällung als Schwefelzinn: alle Zinnverbindungen ohne Ausnahme.

Bei den Methoden a. und c. ist es gleichgültig, ob das Zinn als Oxydul oder Oxyd zugegen ist; die Methode b. setzt Oxyd voraus. — Wie man Zinnoxydul und Zinnoxyd neben einander bestimmt, wird im fünften Abschnitte gezeigt werden.

1. *Bestimmung des Zinns als Oxyd.*

a. Durch Behandeln mit Salpetersäure.

Diese Methode ist hauptsächlich üblich, um metallisches Zinn in Oxyd überzuführen. — Man übergiesst das fein zertheilte Metall in einem geräumigen Kolben nach und nach mit ziemlich starker reiner Salpetersäure (1,3 specif. Gew. etwa), den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase. — Nachdem die heftigste Einwirkung vorüber, erhitzt man den Kolben längere Zeit gelinde, bis das entstandene Oxyd rein weiss erscheint und keine weitere Einwirkung der Säure mehr zu bemerken ist. Man fügt Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Das Glühen vollbringt man am besten in einem kleinen Porzellantiegel nach §. 53. Doch lassen sich auch Platintiegel anwenden. — Zinnverbindungen, welche frei von fixen Substanzen sind, lassen sich auch in der Art in Oxyd überführen, dass man sie in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterstützt man zuletzt deren Entfernung durch kohlensaures Ammon wie bei saurem schwefelsaurem Kali (vergl. §. 97). — Eigenschaften des Rückstandes §. 91. Fehlerquellen keine.

b. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Diese Methode setzt voraus, dass alles Zinn als Chlorid oder Oxyd vorhanden ist. Enthält daher eine Lösung Oxydul, so versetzt man sie mit Chlorwasser, leitet Chlor ein oder erwärmt gelinde mit chlorsaurem Kali, bis das Oxydul in Oxyd übergeführt ist. — Man fügt nunmehr Ammon zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann tropfenweise Salzsäure, bis er sich wieder klar gelöst hat, und sorgt so, dass die Lösung nur eine kleine Menge überschüssiger Salzsäure enthält. Zu der so vorbereiteten Flüssigkeit bringt man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Natron (oder auch von salpetersaurem Kali, Natron

oder Ammon) und erhitzt einige Zeit. Es schlägt sich hierdurch alles Zinn als Oxydhydrat nieder. Man decantirt 3 Mal durch ein Filter, bringt dann auch den Niederschlag auf dasselbe, wäscht vollends aus, trocknet und glüht. — Um gewiss zu sein, dass die Ausscheidung des Zinns vollendet ist, kann man vor dem Abfiltriren ein Paar Tropfen der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit in erwärmte Glaubersalzlösung bringen. Entsteht hierdurch kein Niederschlag mehr, so ist die Zersetzung beendigt.

Dieses Verfahren, welches von J. Löwenthal herrührt, ist von demselben in meinem Laboratorium wiederholt geprüft worden*). Es liefert sehr genaue Resultate. Die Ausführung ist leicht und bequem. Die Zersetzung wird ausgedrückt durch die Gleichung: $SnCl_2 + 4\,NaO, SO_3 + 4\,HO = SnO_2, 2\,HO + 2\,NaCl + 2\,(NaO, HO, 2\,SO_3)$.

c. Durch Fällen als Schwefelzinn.

Man fällt die verdünnte neutrale oder saure Lösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser oder Gas. War Oxydulsalz in der Lösung, ist der Niederschlag demnach braunes Zinnsulfür, so stellt man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung eine halbe Stunde an einen mässig warmen Ort und filtrirt dann; war hingegen Oxydsalz zugegen, ist der Niederschlag somit gelbes Zinnsulfid, so stellt man nach dem Fällen die Flüssigkeit so lange leicht bedeckt in gelinde Wärme, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden, und filtrirt dann. — Den noch nicht ganz trockenen Niederschlag bringt man mit dem Filter in einen Porzellantiegel und erhitzt bei Luftzutritt lange Zeit ganz gelinde, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist; dann erhitzt man stärker, endlich stark und behandelt — um etwaige Schwefelsäure zu entfernen — den Rückstand wiederholt mit etwas kohlensaurem Ammon (siehe a.). — Erhitzt man im Anfange sehr stark, so entweicht Zinnsulfid, dessen Dämpfe zu Oxyd verbrennen (H. Rose). — Eigenschaften der Niederschläge §. 91. Resultate genau.

§. 127.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

a. Auflösung.

Die Verbindungen der arsenigen und Arsen-Säure, welche nicht in Wasser löslich sind, werden in Salzsäure oder Königswasser gelöst. Einige in der Natur vorkommende arsensaure Metalloxyde bereitet man zur Auflösung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vor. — Metallisches Arsen sowie Arsenmetalle löst man in Königswasser, darin unlösliche schmelzt man mit Soda und Salpeter und verwandelt sie dadurch in lös-

*) Journ. f. prakt. Chemie 56, 366.

liches arsensaures Alkali und unlösliches Metalloxyd, oder man behandelt die in Kalilauge suspendirten mit Chlor (§. 164. B. 7). — Sofern die Auflösung irgend einer Arsenverbindung durch Erwärmung mit überschüssigem Königswasser oder Chlor bereitet worden ist, enthält dieselbe immer Arsensäure. Eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure kann nicht durch Eindampfen concentrirt werden, denn es entweicht mit den salzsauren Dämpfen Chlorarsen. Weit weniger leicht geschieht dies, wenn die Auflösung Arsensäure enthält. Doch ist es in allen Fällen anzurathen, wenn eine arsenhaltige salzsaure Lösung concentrirt werden soll, dieselbe zuvor alkalisch zu machen.

b. Bestimmung.

Das Arsen wird entweder als *arsensaures Bleioxyd*, als *arsensaure Ammon-Magnesia*, als *arsensaures Eisenoxyd* oder als *Schwefelarsen* gewogen. Der Bestimmung als arsensaure Ammonmagnesia geht zuweilen eine Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon voran. Das Arsen lässt sich ferner auf *indirecte Weise*, sowie mittelst *Maassanalyse*, bestimmen.

Man kann überführen in

1. Arsensaures Bleioxyd:
   Arsenige Säure und Arsensäure, wenn sie allein in wässeriger oder salpetersaurer Lösung sind. (Säuren oder Salzbildner, welche mit Bleioxyd oder Blei fixe Salze bilden, dürfen nicht zugegen sein.)
2. Arsensaure Ammon-Magnesia:
   a. Durch directe Fällung: Arsensäure in allen Lösungen, die frei sind von solchen Säuren oder Basen, welche durch Magnesia oder Ammon gefällt werden würden.
   b. Durch vorhergehende Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon: Arsensäure in allen Fällen, wenn gleichzeitig keine Phosphorsäure und keine die Molybdänsäure zersetzende Substanz zugegen ist.
3. Arsensaures Eisenoxyd:
   Arsensäure in Lösungen, die frei sind von solchen Substanzen, die mit niederfallen, wenn zu ihrer Lösung Eisenchlorid, dann Ammon, beziehungsweise kohlensaurer Baryt, gesetzt wird.
4. Arsensulfür:
   Alle Arsenverbindungen ohne Ausnahme.

Die maassanalytischen Bestimmungsweisen sind sehr bequem, wenn das Arsen als arsenige Säure oder als arsenigsaures Alkali zugegen ist, sie machen die früher üblichen indirecten gewichts-analytischen Methoden zur Bestimmung der arsenigen Säure ziemlich entbehrlich.

1. *Bestimmung als arsensaures Bleioxyd.*

a. Man hat Arsensäure in wässeriger Lösung.

Man bringt eine abgewogene Menge der Lösung in ein Platin- oder Porzellanschälchen, fügt eine gewogene Menge frisch geglühten reinen

Bleioxyds hinzu (etwa fünf- bis sechsmal soviel als Arsensäure vorhanden), verdampft vorsichtig zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum gelinden Rothglühen und erhält ihn einige Zeit in dieser Temperatur. — Der Rückstand ist arseniksaures Bleioxyd + Bleioxyd. Zieht man von seiner Menge das Gewicht des zugesetzten Bleioxyds ab, so resultirt das Quantum der Arsensäure. — Eigenschaften des arsensauren Bleioxyds §. 92. Die Resultate sind vollkommen genau, sofern man die bezeichnete Temperatur nicht überschreitet.

b. Man hat arsenige Säure in Lösung.

Man versetzt die Lösung mit Salpetersäure, dann mit einer gewogenen Menge überschüssigen Bleioxyds, verdampft und glüht im bedeckten Tiegel aufs Vorsichtigste, bis alles salpetersaure Bleioxyd zersetzt ist. Der Rückstand besteht alsdann ebenfalls aus Arsensäure + Bleioxyd. — Diese Methode erfordert grosse Vorsicht, denn beim Glühen des salpetersauren Bleioxyds entsteht leicht durch Decrepitiren Verlust.

2. *Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia.*

a. Durch directe Fällung.

Diese zuerst von Levol empfohlene Methode setzt voraus, dass alles Arsen als Arsensäure in Lösung ist. Wenn dies nicht der Fall, erwärmt man die Lösung in einem geräumigen Kolben gelinde mit Salzsäure und fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die Flüssigkeit stark nach chloriger Säure riecht, worauf man sie in gelinder Wärme stehen lässt, bis der angeführte Geruch nur noch schwach ist.

Man versetzt nun die Arsensäurelösung zuerst mit Ammon im Ueberschuss, wodurch sie — auch nach einigem Stehen — nicht getrübt werden darf, und fügt sodann eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zu, welche soviel Salmiak enthält, dass sie durch Ammon nicht mehr getrübt wird. (Am besten ist es, eine solche bereits mit Ammon versetzte Magnesialösung vorräthig zu halten §. 62. 7). Die stark nach Ammon riechende Flüssigkeit lässt man 12 Stunden kalt stehen, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit aus, trocknet ihn bei 100° und wägt ihn. Er hat die Formel AsO_5, 2 MgO, NH_4O + aq. — Seine Eigenschaften siehe §. 92. Dieses Verfahren liefert recht gute Resultate *).

b. Durch vorhergehende Abscheidung als arsenikmolybdänsaures Ammon.

Man versetzt die saure von Phosphorsäure und Kieselsäure freie Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von molybdänsaurem Ammon, welcher man Salpetersäure bis zur Wiederlösung des anfangs ent-

*) Journ. f. prakt. Chem. 56. 32.

standenen Niederschlages zugesetzt hat, und verfährt überhaupt gerade so wie bei Phosphorsäure §. 134. b. β. Die aus der ammoniakalischen Lösung des arsenikmolybdänsauren Ammons durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium ausgeschiedene arsensaure Ammonmagnesia behandelt man nach a. Resultate befriedigend.

3. *Bestimmung als arsensaures Eisenoxyd* (nach Berthier und v. Kobell).

a. Die Lösung enthält keine anderen fixen Basen als Alkalien.

Man setzt eine bestimmte Menge Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte hinzu und fällt dann mit Ammon. (Der Niederschlag muss rothbraun sein, sonst war die Menge der zugesetzten Eisenoxydlösung zu gering.) Man lässt längere Zeit in gelinder Wärme stehen, filtrirt, wäscht aus, trocknet und erhitzt anfangs höchst gelinde (damit das Ammon bei einer Temperatur ausgetrieben wird, bei welcher es noch nicht reducirend auf die Arsensäure wirkt), allmählich stärker, endlich zum starken Glühen, bis das Gewicht constant bleibt. Der Rückstand ist basisch arsensaures Eisenoxyd + Eisenoxyd, oder, in anderem Ausdrucke, Eisenoxyd + Arsensäure. Zieht man die bekannte Menge des ersteren ab, so bleibt die Menge der letzteren. — Eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte erhält man entweder durch Auflösen einer gewogenen Menge von Claviersaitendraht in Salpetersäure (wobei man annimmt, dass 100 Draht 142,4 Oxyd liefern), oder durch Fällen einer salpetersauren Eisenoxydlösung von unbekanntem Gehalt mit Ammon, Auswaschen, Trocknen und Glühen (§. 113. 1. a.). Resultate befriedigend. (Journ. f. prakt. Chem. 56. 32.)

b. Die Lösung enthält anderweitige fixe Basen.

Man ändert alsdann nach v. Kobell das Berthier'sche Verfahren in folgender Weise, vorausgesetzt, dass die vorhandenen Basen durch kohlensauren Baryt in der Kälte nicht gefällt werden. Zu der mit der Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte versetzten Flüssigkeit fügt man statt des Ammons überschüssigen kohlensauren Baryt (ein grosser Ueberschuss von freier Säure kann vorher zweckmässig mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt werden, doch muss die Flüssigkeit noch klar bleiben), lässt in der Kälte mehrere Stunden stehen und wäscht den Niederschlag (der alles Eisenoxyd, alle Arsensäure und überschüssigen kohlensauren Baryt enthält) mit kaltem Wasser erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet ihn, glüht gelinde, aber längere Zeit, und wägt. Man löst den Rückstand in Salzsäure, bestimmt darin die Barytmenge mittelst Schwefelsäure, berechnet den erhaltenen schwefelsauren Baryt auf kohlensauren und zieht diesen nebst der bekannten Quantität des Eisenoxyds von dem Gesammtrückstande ab. Es resultirt so das Gewicht der Arsensäure. — Dies Verfahren setzt die Abwesenheit von Schwefelsäure voraus. Sollte solche zugegen sein, so müsste man sie mit Chlorbaryum

ausfällen und den Niederschlag abfiltriren, bevor der kohlensaure Baryt zugesetzt wird.

4. *Bestimmung als Arsensulfür.*

a. Man hat in Auflösung arsenige Säure oder ein arsenigsaures Salz, frei von Arsensäure.

Man fällt mit Schwefelwasserstoff und vertreibt dessen Ueberschuss durch Kohlensäure. Verfahren wie bei Antimon, §. 125. 1. Den Niederschlag von Arsensulfür wäscht man aus, trocknet bei 100° und wägt. Theilchen des Niederschlages, welche an der Glasröhre so fest haften, dass sie mechanisch nicht zu entfernen sind, löst man in etwas Ammon und fällt sie wieder mit Salzsäure. — Eigenschaften des Niederschlages §. 92. Resultate genau.

Sollte die Lösung eine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz (Eisenoxyd, Chromsäure etc.) enthalten, so dass das Gewicht des Niederschlages seines Gehaltes an freiem Schwefel halber keinen richtigen Schluss auf die Menge des darin enthaltenen Arsens gestattet, so löst man den Niederschlag in Kalilauge und leitet Chlor ein (148. II. 2. b.). Man kann alsdann in der erhaltenen Lösung, welche den Schwefel als Schwefelsäure, das Arsen als Arsensäure enthält, entweder diese nach 2. a., oder jene bestimmen. Im letzteren Falle berechnet man die Schwefelsäure auf Schwefel und zieht dessen Gewicht ab von dem des schwefelhaltigen Schwefelarsens. — Behandlung des mit Schwefel gemengten Niederschlages mit Ammon, wodurch Schwefelarsen gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben soll, giebt nur annähernde Resultate, da die ammoniakalische Schwefelarsenlösung etwas Schwefel aufnimmt.

b. Man hat in Auflösung Arsensäure, ein arsensaures Salz, oder ein Gemisch von beiden Oxydationsstufen.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit einer starken wässerigen Lösung von schwefliger Säure im Ueberschuss, erhitzt bei schiefer Stellung des Kolbens langsam bis fast zum Kochen, erwärmt alsdann bei einer unter dem Siedepunkte liegenden Temperatur, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, und verfährt mit der Lösung, die nunmehr nur noch arsenige Säure enthält, nach a. Hierbei ist grosse Vorsicht nöthig, dass man nicht durch entweichendes Chlorarsen Verlust erleidet.

5. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

1. Nach Fr. Mohr*). Die Methode beruht auf demselben Principe wie die bei Antimonoxyd §. 125. 3. a. angegebene, d. h. arsenige Säure geht in alkalischer Lösung durch Jodlösung in Arsensäure über ($AsO_3 + 2NaO + 2J = AsO_5 + 2NaJ$).

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode S. 295.

Hat man somit arsenige Säure oder ein arsenigsaures Alkali in wässeriger Lösung, so versetzt man eine abgewogene oder abgemessene Menge derselben, welche etwa 0,1 Grm. AsO_3 enthält, mit 20 CC. einer gesättigten Lösung von durch Auswaschen mit Wasser gereinigtem doppelt kohlensaurem Natron, fügt etwas Stärkekleister, dann Jodlösung von bekanntem Gehalte (§. 146) hinzu, bis die Jodamylumreaction eben eintritt und bringt für 2 Aeq. des verbrauchten Jods 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung. Ist die Lösung der arsenigen Säure sauer, so neutralisirt man sie erst mit reinem kohlensaurem Natron, ist sie dagegen alkalisch, mit reiner Salzsäure, bevor man das doppelt kohlensaure Natron zusetzt. Dass in der Lösung keine die Jodlösung zersetzenden Substanzen (SO_2, S_2O_2) vorhanden sein dürfen, versteht sich von selbst. Die so zu erhaltenden Resultate sind genau, vergl. anal. Belege Nr. 81. Aus den dort angeführten Versuchen ersieht man, dass man auch einfach kohlensaures Natron statt des doppelt kohlensauren verwenden kann. Der Grund, dass dessen Ueberschuss unter diesen Umständen weniger schädlich ist, als wenn man Jod auf eine reine wässerige Lösung des Salzes wirken lässt, wie in Nr. 79, ist darin zu finden, dass nur das neutrale Salz auf Jod wirkt, nicht aber ein solches, welches etwas mehr Kohlensäure enthält als das neutrale. In diesen Zustand ging nun bei meinen Versuchen das Salz über, weil erstens die Lösung der arsenigen Säure schwach sauer war und weil zweitens beim Uebergang der arsenigen Säure in Arsensäure mehr Natron gebunden und somit Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird. Sicherer aber bleibt immer die Verwendung doppelt kohlensauren Salzes.

b. Nach Bunsen*). Die Methode gründet sich auf folgende Thatsachen:

aa. Wenn man saures chromsaures Kali mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure kocht, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor ($2\,CrO_3 + 6\,ClH = Cr_2Cl_3 + 3\,Cl + 6\,HO$).

bb. Geschieht dies aber in Gegenwart von nicht überschüssiger arseniger Säure, so entweicht nicht die der Chromsäure entsprechende Menge Chlor, sondern so viel weniger, als nothwendig ist, um aus der arsenigen Säure Arsensäure zu machen ($AsO_3 + 2\,Cl + 2\,HO = AsO_5 + 2\,ClH$). Folglich hat man für 2 Aeq. Chlor, welche man mittelst der Chromsäure zu wenig erhalten hat, 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung zu bringen.

cc. Die Quantität des Chlors wird bestimmt, indem man die Menge des Jods bestimmt, welche dadurch aus Jodkalium freigemacht wird.

Ich begnüge mich hier damit, die Principien auseinander gesetzt zu haben. Auf die Ausführung komme ich bei der Bestimmung der Chromsäure zurück.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 290.

Die von Kessler*) mitgetheilte Methode ist analog der in § 125. 3. b. angegebenen Bestimmung des Antimonoxyds und kann aus dem dort angeführten Grunde nicht empfohlen werden; — ebensowenig die von P. Kotschoubey**) der Räwsky'schen Phosphorsäurebestimmung nachgebildete Methode zur Bestimmung der Arsensäure. —

6. *Bestimmung der arsenigen Säure durch indirecte Gewichtsanalyse.*

a. Nach H. Rose. Man fügt zu der unter Ausschluss oxydirender Substanzen bereiteten salzsauren Lösung eine überschüssige Menge gelösten Natrium- oder Ammonium-Goldchlorids, lässt einige Tage kalt, oder bei verdünnten Lösungen in gelinder Wärme digeriren und bestimmt das ausgeschiedene Gold nach §. 123. Das Filtrat bewahrt man auf, um dessen gewiss zu werden, dass sich kein weiteres Gold mehr ausscheidet. 2 Aeq. Gold entsprechen 3 Aeq. arseniger Säure.

b. Nach Vohl***). Man bringt die auf arsenige Säure zu prüfende Substanz mit einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis und freier Schwefelsäure zusammen ($3\,AsO_3 + 4\,CrO_3 = 3\,AsO_5 + 2\,Cr_2O_3$), bestimmt dann die noch vorhandene Chromsäure nach der §. 130. c. angegebenen Methode und berechnet aus der nicht mehr vorhandenen, d. h. der durch die arsenige Säure reducirten, die Menge dieser letzteren nach obigem Schema.

Anhang zur sechsten Gruppe.

§. 128.

8. Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure führt man zum Behufe ihrer Bestimmung entweder in Molybdänoxyd, in molybdänsaures Bleioxyd oder in Zweifach-Schwefelmolybdän über.

a. Reine Molybdänsäure (MoO_3), und ebenso molybdänsaures Ammon, kann man zum Behufe ihrer Analyse in Wasserstoffgas zu Oxyd (MoO_2) reduciren. Es geschieht am besten in einem Porzellanschiffchen, welches man in eine weitere Glasröhre einschiebt. Man erhitzt so lange, bis das Gewicht unverändert bleibt. Die Temperatur darf gelinde Glühhitze nicht übersteigen.

b. Aus alkalischen Lösungen fällt man die Molybdänsäure am besten mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul,

*) Pogg. Annal. 95. 204.
**) Journ. f. prakt. Chem. 49. 185.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 219.

nachdem man das freie Alkali in verdünnter Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und etwa hierbei in Freiheit gesetzte Kohlensäure hat entweichen lassen. Der anfangs voluminöse gelbe Niederschlag sinkt nach mehrstündigem Stehen zusammen; er ist in der überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul enthaltenden Flüssigkeit unlöslich. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, und wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas löslich ist. Man entfernt den getrockneten Niederschlag so viel als möglich vom Filter und bestimmt darin den Molybdängehalt nach a. (H. Rose), oder man mischt den Niederschlag sammt der Filterasche mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds, glüht, bis alles Quecksilber verjagt ist, fügt etwas salpetersaures Ammon zu, glüht wieder und wägt. Was mehr erhalten wird als das Gewicht des Bleioxyds, ist Molybdänsäure (Seligsohn *).

c. Die Fällung des Molybdäns als Schwefelmolybdän ist stets eine missliche Operation. Uebersättigt man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff, erwärmt und filtrirt ab, so ist Filtrat und Waschwasser gewöhnlich noch gefärbt. Man muss sie daher erwärmen und wieder mit Schwefelwasserstoff versetzen und dies später nöthigenfalls nochmals wiederholen, bis das Waschwasser wenigstens fast ganz farblos ist. — Besser gelingt die Ausfällung, wenn man das Schwefelmolybdän in einem relativ bedeutenden Ueberschuss von Schwefelammonium gelöst hat und es, nachdem die Flüssigkeit rothgelb geworden, nun durch Salzsäure ausfällt. Zenker **) räth dann zu kochen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist und mit heissem, anfangs etwas angesäuertem Wasser auszuwaschen. — Das braune Schwefelmolybdän sammelt man auf gewogenem Filter und bestimmt in einem aliquoten Theil den Molybdängehalt, indem man in einer Wasserstoffatmosphäre wie in a. erhitzt. Das braune Schwefelmolybdän geht dabei in graues (MoS_2) über (H. Rose).

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 472.
**) Journ. f. prakt. Chem. 58. 259.

II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine — frei oder gebunden — enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen.

Erste Gruppe.

Erste Abtheilung.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, (selenige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).

§. 129.

1. Die arsenige Säure und Arsensäure

haben wir ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff wegen bei den Basen (§. 127) abgehandelt und erwähnen sie hier nur, um die Stelle anzuzeigen, an welche sie eigentlich gehören. Ihre Scheidung von Basen werden wir im fünften Abschnitte besprechen.

§. 130.

2. Chromsäure.

I. Bestimmung.

Man bestimmt die Chromsäure entweder als *Chromoxyd* oder als *chromsaures Bleioxyd.* Sie lässt sich aber auch aus der Menge Kohlensäure bestimmen, die sie bei Einwirkung auf überschüssige Oxalsäure entwickelt, sowie durch maassanalytische Verfahrungsweisen. — Bedient man sich der ersten Methode, so übersehe man nicht, dass 1 Aeq. Chromoxyd (Cr_2O_3) 2 Aeq. Chromsäure 2 (CrO_3) entspricht.

a. *Bestimmung als Chromoxyd.*

α. Man reducirt die Chromsäure zu Oxyd und bestimmt dieses (§. 106). — Die Reduction geschieht entweder, indem man die Auflösung mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, — indem man Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte Lösung leitet, — oder indem man eine starke Lösung von schwefliger Säure zumischt und gelinde erwärmt. — Bei concentrirten Lösungen wendet man meist die erste, bei verdünnten eine der letzteren Methoden an. In Bezug auf die erste ist zu be-

merken, dass der Alkohol verjagt werden muss, bevor man das Chromoxyd mit Ammon fällen kann, — in Bezug auf die zweite, dass man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung so lange an einen gelinde warmen Ort stellt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel abgesetzt hat. — Resultate genau.

β. Man fällt die neutrale oder durch Salpetersäure schwach saure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, filtrirt den entstandenen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul ab, wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Chromoxyd (H. Rose).

b. *Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die Lösung mit essigsaurem Natron in Ueberschuss, fügt, wenn nöthig, Essigsäure zu bis zur schwach sauren Reaction und fällt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der ausgewaschene Niederschlag wird entweder auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Wasserbade getrocknet und gewogen, oder aber nach §. 53 gelinde geglüht und gewogen. Eigenschaften desselben §. 93. Resultate genau.

c. *Bestimmung mittelst Oxalsäure* (nach Vohl).

Wird Chromsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, so giebt erstere Sauerstoff an diese ab, es entsteht Chromoxyd, und Kohlensäure entweicht ($2\,CrO_3 + 3\,C_2O_3 = Cr_2O_3 + 6\,CO_2$). 3 Aeq. Kohlensäure (66) entsprechen somit 1 Aeq. Chromsäure (50,78). Die Ausführung geschieht ganz in derselben Weise, welche §. 230. bei der Prüfung des Braunsteins angeführt werden wird. Für je 1 Thl. Chromsäure sind $2^1/_4$ Thle. oxalsaures Natron erforderlich. Soll im Rückstande mit der Chromsäure in Verbindung gewesenes Alkali bestimmt werden, so wendet man oxalsaures Ammon an.

d. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

α. Nach Schwarz.

Das Princip dieser Methode ist dasselbe, welches dem Penny'schen Verfahren, das Eisen zu bestimmen (§. 112. 2. b.), zu Grunde liegt.

Die Ausführung ist einfach. Man vermischt eine abgemessene überschüssige Menge Eisenoxydulauflösung, deren Gehalt an Oxydul man vorher nach §. 112. 2. a. oder b. festgestellt hat, oder die Lösung einer abgewogenen Menge schwefelsauren Eisenoxydulammons mit der durch Schwefelsäure angesäuerten, nicht zu verdünnten Lösung der chromsauren Verbindung und bestimmt alsdann die noch vorhandene Menge des Eisenoxyduls nach §. 112. 2. a. oder b. Aus der Differenz ergiebt sich, wie viel Eisen durch die Chromsäure aus Oxydul in Oxyd übergeführt worden ist. 1 Grm. Eisen entspricht 0,6045 Chromsäure. Soll diese Methode der Chromsäurebestimmung bei chromsaurem Bleioxyd ange-

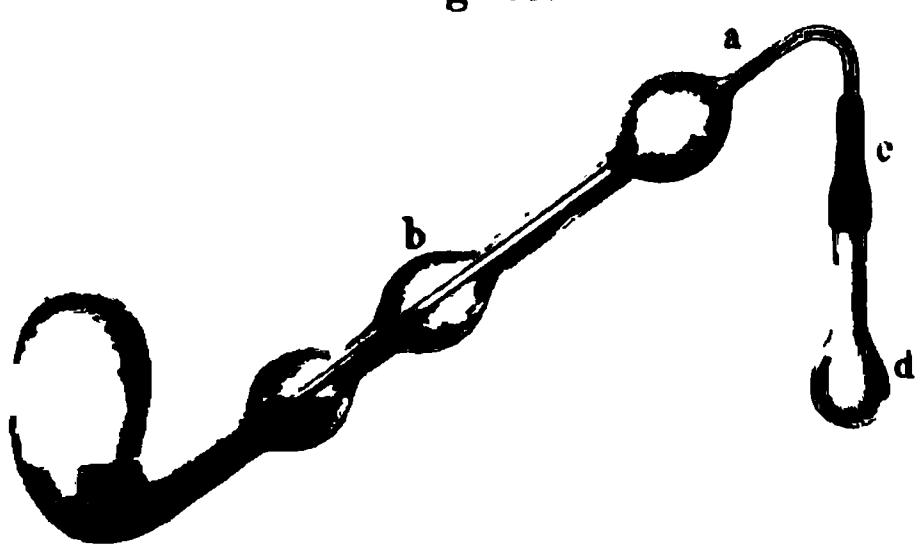
wandt werden, so zerreibt man dasselbe nach Zusatz des schwefelsauren Eisenoxydulammons mit Salzsäure aufs Innigste, fügt dann Wasser zu und titrirt endlich.

β. Nach Bunsen *).

Kocht man ein chromsaures Salz mit einem Ueberschusse von rauchender Salzsäure, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor. Z. B. $KO, 2\,CrO_3 + 7\,ClH = KCl + Cr_2Cl_3 + 7\,HO + 3\,Cl$. — Leitet man das entweichende Gas in überschüssige Jodkaliumlösung, so setzen die 3 Aeq. Chlor 3 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dies nach der in §. 146 zu beschreibenden Methode, so erfährt man die Menge der Chromsäure, denn 380,64 Jod entsprechen 101,56 Chromsäure.

Der Versuch wird auf folgende Art ausgeführt: Man bringt die abgewogene Probe des chromsauren Salzes (etwa 0,3 bis 0,4 Gramm) in das vor der Lampe geblasene, nur 36 bis 40 CC. fassende Kölbchen *d* (Fig. 65), füllt dasselbe mit reiner (von Chlor und schwefliger Säure freier) rauchender Salzsäure zu $^2/_3$ an und steckt das mit einer Kugel versehene Entwickelungsrohr *a* mittelst einer dickwandigen, gut schliessenden vulkanisirten Kautschukröhre *c* auf den Hals des Kölbchens. Man sieht, *a* ist eine umgebogene, unten zu einer aufwärts gerichteten Spitze ausgezogene Pipette. Ein Verlust an Chlor ist bei dem Zusatz der Salzsäure nicht zu befürchten, da die Ausscheidung desselben erst beim Erwärmen beginnt. Man senkt jetzt das Entwickelungsrohr in den Hals der mit Jodkaliumlösung **) zu $^1/_3$ angefüllten Retorte *ab*, welche ungefähr 160 CC. fasst und an deren Halse zwei kleine, vor der Lampe geblasene Erweiterungen angebracht sind, von denen die untere zur Aufnahme der bei dem Versuch emporgepressten Flüssigkeit, die obere zur weiteren Sicherstellung gegen Herausspritzen dient. Man erhitzt nunmehr das Kölbchen vorsichtig. Nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ist alles Chlor übergegangen und durch sein Aequivalent freien Jods in der Jodkaliumlösung ersetzt. Sobald das Kochen beendigt ist, fasst man das Kautschukrohr *c* mit der linken Hand und hebt, während man die Lampe mit der Rechten stets unter dem Kölbchen hält, *a* so weit aus der Retorte, dass die gekrümmte

Fig. 65.



*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 279.

**) 1 Thl. reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 10 Thln. Wasser. Die Flüssigkeit darf, unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure, keine Bräunung zeigen.

Spitze sich in der Kugel *b* befindet. Jetzt nimmt man erst die Lampe, dann das Kölbchen weg, taucht die Retorte in kaltes Wasser, um sie abzukühlen, schwenkt die darin enthaltene Flüssigkeit hin und her, damit sich alles ausgeschiedene Jod in der überschüssigen Lösung des Jodkaliums auflöst, giesst nach völligem Abkühlen die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült die Retorte nach und verfährt nach §. 146. Die Methode giebt sehr befriedigende Resultate. — Der oben empfohlene Apparat bietet dem von Bunsen angewandten und empfohlenen gegenüber einige kleine Modificationen, die mir zweckmässig erschienen sind. Bunsen's Entwickelungsröhre hat keine Kugel und ist unten entweder durch ein Glas- oder Kautschukventil geschlossen, welches dem Gase den Austritt, der Flüssigkeit aber nicht das Eintreten in die Röhre gestattet, — seine Retorte hat nur eine Kugel am Halse.

Man erkennt, dass diese Methode der Chromsäurebestimmung einfach darauf beruht, dass man die Chlormenge bestimmt, welche sich beim Kochen der chromsauren Verbindung mit starker Salzsäure entwickelt, und es liegt auf der Hand, dass man statt der angegebenen Bunsen'schen Methode zur Bestimmung des freien Chlors auch die Fr. Mohr'sche wählen kann, welche §. 142 beschrieben ist.

II. Trennung der Chromsäure von den Basen.

a. *Der ersten Gruppe*:

α. Man reducirt die Chromsäure nach I. und trennt Chromoxyd und Alkalien nach §. 155.

β. Man mengt das chromsaure Kali oder Natron mit etwa 2 Thln trockenem Salmiakpulver und erhitzt das Gemenge vorsichtig. Im Rückstande bleiben die Chlormetalle der Alkalien und Chromoxyd, welche durch Wasser getrennt werden.

γ. Chromsaures Ammon führt man durch vorsichtiges Glühen in Chromoxyd über.

b. *Der zweiten Gruppe:*

α. Man schmelzt die Verbindung mit 4 Thln. kohlensauren Natronkalis. Beim Behandeln mit heissem Wasser bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren Zustande zurück, die Chromsäure kommt an Alkali gebunden in Lösung. Erstere können, da sie Alkali enthalten, nicht geradezu gewogen werden, letztere bestimmt man nach I. — Das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali kann, wie H. Rose*) gezeigt hat, bei chromsaurem Baryt (und gewiss auch bei Strontian und Kalk) ersetzt werden durch blosses Kochen mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, da hierdurch das Salz leicht und vollständig zerlegt wird.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166.

β. Man löst in Salzsäure, reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt Chromoxyd und alkalische Erde nach §. 156.

γ. Chromsaure Magnesia, überhaupt in Wasser lösliche Verbindungen der Chromsäure mit alkalischen Erden, lassen sich auch in der Weise leicht zerlegen, dass man die Chromsäure nach I. a. β. oder I. b. bestimmt und im Filtrat die Magnesia vom überschüssig zugesetzten Quecksilber- oder Bleisalz nach §. 162. scheidet.

δ. Chromsauren Baryt, Strontian und Kalk kann man auch nach der II. a. β. angegebenen Methode zerlegen, vergl. Bahr, Analyse des zweifach chromsauren Baryts, Kalks etc.*).

c. *Der dritten Gruppe:*

α. Von Thonerde.

Man fällt aus der Lösung die Thonerde durch Ammon oder kohlensaures Ammon (§. 105), im Filtrat bestimmt man die Chromsäure nach I. (Vergleiche auch §. 157).

β. Von Chromoxyd.

aa. Man bestimmt in einer Portion die Menge der Chromsäure nach I. c. d. α. oder β., in einer zweiten die Gesammtmenge des Chroms, indem man dieselbe entweder durch vorsichtiges Glühen mit Salmiak, oder nach I. a. in Oxyd, oder aber nach §. 106. 2. zuerst ganz in Chromsäure verwandelt.

bb. In manchen Fällen lässt sich die Chromsäure nach I. a. β. oder nach I. b. fällen. Im Filtrate trennt man alsdann Chromoxyd und Quecksilberoxydul, beziehungsweise Bleioxyd nach §. 162.

d. *Der vierten Gruppe:*

α. Man verfährt wie in b. α. angegeben. Die Metalle bleiben beim Behandeln der geschmolzenen Masse als Oxyde zurück. — Sollte diese Methode auf Mangan angewendet werden, so müsste man die Schmelzung in einer Kugelröhre in einem Strome von kohlensaurem Gas vornehmen.

β. Man reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt das Chromoxyd von den fraglichen Metallen nach §. 160.

e. *Der fünften und sechsten Gruppe:*

α. Man fällt die mit freier Säure versetzte Lösung entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Reduction der Chromsäure durch schweflige Säure, mit Schwefelwasserstoff. — Die Metalle der 5. und 6. Gruppe werden nebst freiem Schwefel gefällt (§. 115 bis §. 127), die Chromsäure wird reducirt. Man fällt das Oxyd im Filtrat nach I. a.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 60.

β. Chromsaures Bleioxyd zerlegt man zweckmässig durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol, und Trennen des entstandenen Chlorbleies vom gebildeten Chromchlorür durch Alkohol (vergl. §. 162). Man versäume nicht, die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure zu prüfen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, so ist derselbe abzufiltriren, zu wägen und in Rechnung zu bringen (vergleiche auch §. 130. I. d.).

Anhang zur ersten Abtheilung.

§. 131.

1. Selenige Säure.

Hat man die selenige Säure in wässeriger oder salzsaurer Lösung (die nöthigenfalls von Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure befreit ist), so fällt man daraus das Selen durch gasförmige schweflige Säure, oder — bei Säureüberschuss — durch schwefligsaures Natron. Man erhitzt alsdann $^1/_4$ Stunde zum Kochen, wobei der anfangs rothe Niederschlag schwer, dicht und schwarz wird. Man prüft, ob durch weitere Einwirkung von schwefliger Säure kein Selen mehr gefällt wird, sammelt das ausgeschiedene auf einem gewogenen Filter, trocknet bei einer 100° C. nicht ganz erreichenden Temperatur und wägt. — Das Filtrat dampft man der Sicherheit wegen bis auf ein kleines Volumen ein, kocht mit starker Salzsäure und prüft nochmals mit schwefliger Säure, ob kein Selen mehr gefällt wird. Das Kochen mit Salzsäure hat den Zweck, etwa vorhandene Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren. —

In Betreff der Trennung der selenigen Säure von den Basen sei hier kurz Folgendes erwähnt:

a. Sind die Basen der Art, dass sie durch schweflige Säure nicht verändert werden, so kann man das Selen geradezu durch schweflige Säure fällen.

b. Von den Basen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, trennt man die selenige Säure durch Schwefelwasserstoff. Das gefällte Schwefelselen digerirt man noch feucht mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, bis es ganz oder bis auf eine kleine Menge gelben Schwefels gelöst ist, erwärmt, bis aller Chlorgeruch verschwunden, und fällt die Lösung mit schwefliger Säure.

c. Von den übrigen Basen trennt man die selenige (und auch die Selensäure), indem man die Verbindung mit 2 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter zusammenschmelzt, die Masse mit Wasser auskocht, das Filtrat (wenn erforderlich) mit Kohlensäure sättigt, um es von einem etwaigen Bleigehalt zu befreien, dann mit Salzsäure ansäuert, kocht und eindampft (um die Selensäure zu reduciren und die Salpetersäure zu verjagen) und endlich mit schwefliger Säure fällt.

Ist das Selen rein, so muss es sich ohne Rückstand verflüchtigen, wenn man es in einer Röhre erhitzt.

2. Schweflige Säure.

Hat man freie schweflige Säure in einer wässerigen Flüssigkeit zu bestimmen, welche auch andere Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure) enthalten kann, so verdünnt man eine abgewogene Menge mit völlig luftfreiem (d. h. längere Zeit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem) Wasser, bis ihr Gehalt an schwefliger Säure nicht mehr als 0,05 Gewichtsprocente beträgt, fügt etwas Stärkekleister zu, dann Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis zum Eintreten der Jodamylumreaction. Da unter diesen Umständen die Reaction sicher nach dem Schema $J + HO + SO_2 = JH + SO_3$ erfolgt (Bunsen), so entspricht 1 Aeq. zugesetztes Jod einem Aeq. schwefliger Säure. Wegen des Näheren vergleiche §. 146. — Sollen in Wasser oder Säuren lösliche schwefligsaure Salze untersucht werden, so übergiesst man sie mit so viel luftfreiem Wasser, dass der oben angegebene Verdünnungsgrad erreicht wird, fügt Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu bis zum Vorwalten und titrirt dann wie angegeben. — Bei diesen Bestimmungsmethoden ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das zum Verdünnen verwandte Wasser luftfrei sei.

Will man die schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmen, so führt man sie in Schwefelsäure über und fällt diese mit Baryt nach §. 132. Diese Methode ist namentlich dann sehr anwendbar, wenn man schwefligsaure Salze zu untersuchen hat, die von Schwefelsäure ganz frei sind. Die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geschieht auf nassem Wege am besten durch Chlor, wobei man, sobald die Flüssigkeit mit letzterem gesättigt ist, erwärmt, — auf trockenem Wege durch Erhitzen des Salzes mit 4 Theilen eines Gemenges von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Salpeter in einem Platintiegel.

3. Unterschweflige Säure.

In ähnlicher Weise, wie die schweflige Säure, kann auch die unterschweflige Säure durch Jod bestimmt werden, wenn man sie in Form löslicher Salze hat. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $2(NaO, S_2O_2) + J = NaO, S_4O_5 + NaJ$. Man löst das zu untersuchende Salz in einer reichlichen Menge Wasser, setzt Stärkekleister hinzu und titrirt dann mit Jodlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe. Dass das so gewonnene Resultat nur dann richtig ist, wenn keine sonstigen auf Jod einwirkenden Stoffe zugegen sind, ist selbstverständlich. Die Resultate ändern sich bei verdünnten Flüssigkeiten nicht, wenn man solche vor dem Zusatz der Jodlösung ansäuert, vorausgesetzt, dass man so rasch titrirt, dass die freie unterschweflige Säure nicht Zeit behält, sich

in Schwefel und schweflige Säure zu zersetzen (Fr. Mohr*). Will man den Schwefel unterschwefligsaurer Salze in Schwefelsäure überführen und ihn auf diesem Wege bestimmen, so verfährt man so, wie unter gleichen Umständen bei schwefligsauren Verbindungen.

4. Jodsäure.

Die Bestimmung der Jodsäure lässt sich auf folgende Weise leicht bewerkstelligen. Man destillirt die freie oder an eine Basis gebundene Säure mit einem Ueberschuss reiner rauchender Salzsäure in dem bei Chromsäure (§. 130. d. β.) beschriebenen Apparate, fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf und bestimmt das ausgeschiedene Jod wie an dem angeführten Orte angegeben. Da 1 Aeq. Jodsäure 4 Aeq. Chlor, also auch 4 Aeq. Jod in Freiheit setzt, so hat man für 507,5 Jod 166,88 Jodsäure in Rechnung zu bringen. Die Zersetzung der Jodsäure durch Salzsäure erfolgt nach dem Schema: $JO_5 + 5\,ClH = JCl + 5\,HO + 4\,Cl$ (Bunsen**).

Zweite Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).

§. 132.

Schwefelsäure.

I. Bestimmung.

Die Schwefelsäure wird in der Regel und auch am besten als *schwefelsaurer Baryt* auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, — doch lassen sich auch auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts und Bleioxyds gegründete maassanalytische Methoden anwenden.

1. *Gewichtsanalytische Bestimmung.*

Man setzt zu der hinlänglich verdünnten Lösung, wenn nöthig, etwas Salzsäure bis zur sauren Reaction, erhitzt fast zum Sieden, fügt Chlorbaryum in geringem Ueberschuss hinzu und verfährt alsdann nach §. 101. 1. a. Das Auswaschen geschieht am besten zuerst durch Decantation. — Enthielt die Lösung Salpetersäure, so schlägt sich mit dem schwefelsauren Baryt leicht etwas salpetersaurer Baryt nieder, welcher nur durch fortgesetztes Auswaschen mit heissem Wasser entfernt werden kann, worauf wohl Rücksicht zu nehmen. — Unter allen Umständen setze man das Auswaschen so lange fort, bis das letztablaufende Waschwasser durch

*) Lehrbuch der Titrirmethode, Nachträge S. 384.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 285.

Schwefelsäure nicht im mindesten mehr getrübt wird. Für genaue Analysen empfehle ich noch folgendes Verfahren. Nachdem der Niederschlag nach §. 53 geglüht und gewogen ist, tröpfle man einige Tropfen Salzsäure darauf und füge sodann heisses Wasser zu, rühre mit einem ganz dünnen Glasstäbchen (oder Platindraht) wohl um, spüle dieses ab und erwärme eine Zeit lang gelinde. Man giesst jetzt die fast klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag, ein Zeichen, dass dem schwefelsauren Baryt ein anderweitiges Barytsalz anhaftete, so wiederholt man das Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser, bis das Waschwasser durch Schwefelsäure nicht weiter getrübt wird. Man trocknet nunmehr den im Tiegel befindlichen Niederschlag, sowie das kleine Filter, verbrennt dies auf dem Deckel, glüht zuletzt den ganzen Tiegel und wägt.

2. *Maassanalytische Bestimmungen.*

a. Nach Carl Mohr *). Man stellt sich eine Barytsalzlösung von bekanntem Gehalte dar, indem man 1 Aeq. reines krystallisirtes Chlorbaryum ($BaCl + 2$ aq.), d. h. 122,05 Grm. zu einem Litre löst. Von dieser setzt man der auf Schwefelsäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche — wenn sie viel freie Säure enthalten sollte — zuvor mit reinem kohlensaurem Natron fast neutral gemacht wird, eine abgemessene Menge, und zwar am besten eine runde Zahl von Cubikcentimetern, zu, so zwar, dass die Barytlösung mehr als hinreicht, um die Schwefelsäure zu fällen, doch aber in keinem zu grossen Ueberschuss vorhanden ist. Nach längerer Digestion in der Wärme fällt man — ohne zuvor zu filtriren — den Ueberschuss des Chlorbaryums mit kohlensaurem und etwas reinem Ammon, filtrirt den aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bis das Filtrat auf empfindliches rothes Lackmuspapier nicht mehr reagirt und bestimmt alsdann den im Niederschlag enthaltenen kohlensauren Baryt alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode. Zieht man die Menge des im kohlensauren Zustande gefundenen Barytes von der ab, welche dem zugesetzten Chlorbaryum entspricht, so erhält man die der vorhandenen Schwefelsäure äquivalente Menge Baryt. — Gesetzt, man hätte zu einer Flüssigkeit gesetzt

10 CC. Chlorbaryumlösung = 0,7659 BaO

und zuletzt gefunden

0,300 kohlensauren Baryt = 0,2331 „

so ergiebt die Menge des Restes 0,5328 BaO

die Quantität der Schwefelsäure nach dem Ansatze

$$76{,}59 : 40 = 0{,}5328 : x$$

$$x = 0{,}278\ SO_3.$$

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 165.

Diese Rechnung vereinfacht sich bedeutend, wenn man sich, wie dies §. 223 angegeben, bei der Bestimmung des kohlensauren Barytes einer Normal-Aequivalentlösung bedient, d. h. einer solchen, von der im Litre genau 1 Aeq. Salpetersäure enthalten ist, denn von dieser gebraucht man ein gleiches Volumen, wie von der Normalchlorbaryumlösung, um den aus letzterer gefällten kohlensauren Baryt zu neutralisiren, wenn keine Schwefelsäure vorhanden ist; — ist dagegen solche vorhanden, so gebraucht man weniger, und zwar ist die so entstehende Differenz der Ausdruck für die vorhandene Schwefelsäure.

Bei obigem Beispiel wurden zur Sättigung des entstandenen kohlensauren Barytes verbraucht 3,04 CC., diese abgezogen von 10 CC. bleiben 6,96 CC.

$$1000 : 40 = 6{,}96 : x$$
$$x = 0{,}278\,SO_3.$$

Die Resultate dieser Methode sind ganz befriedigend, wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält; ist dies der Fall, so bleibt durch Vermittelung des Ammonsalzes kohlensaurer Baryt in Lösung und man erhält dann die Schwefelsäure etwas zu hoch. Dass die Methode bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure, überhaupt von Säuren, die in neutraler Lösung Barytsalze fällen, unbrauchbar ist, versteht sich von selbst.

2. Für technische Zwecke ist es oft sehr erwünscht, die Schwefelsäure direct und in sauren Flüssigkeiten maassanalytisch bestimmen zu können. Man vollbringt dies durch Zusatz einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt (122,05 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum zu 1 Litre gelöst) zu der mit Salzsäure versetzten kochenden Lösung, bis weiter zugesetztes Fällungsmittel eben keinen Niederschlag mehr erzeugt. Da man das Ende der Reaction aber nur dann gut erkennen kann, wenn man eine abfiltrirte Probe verwendet, so kann man diese Methode nur dann anwenden, wenn man den Schwefelsäuregehalt der Flüssigkeit schon annähernd kennt. Geduld erfordert dies Verfahren in allen Fällen. Das Ausfällen der letzten Antheile Schwefelsäure bewirkt man mit zehnfach verdünnter Chlorbaryumlösung. 1 CC. der concentrirten Chlorbaryumlösung entspricht 0,040, 1 CC. der verdünnteren 0,004 Grm. Schwefelsäure.

3. Schon in der vorigen Auflage erwähnte ich, dass man den Endpunkt weit leichter erreichen könne, wenn man sich statt einer Chlorbaryumlösung einer Bleilösung bediene, dass sich aber die Anwendung der Methode auf die Fälle beschränke, in denen man mit chlorfreien Flüssigkeiten zu thun habe. Diese Methode ist von Levol *) dahin abgeändert worden, dass er der Lösung des schwefelsauren Salzes ungefähr 10 Proc. Jodkaliumlösung zusetzt. Nach seiner Angabe tritt erst

*) Bulletin de la société d'Encourag. Avril 1853. — Journ. f. prakt. Chemie. 60. 384.

dann die durch Jodbleibildung bedingte bleibende Gelbfärbung des Niederschlages ein, wenn alle Schwefelsäure an Bleioxyd gebunden ist. — Dies ist jedoch, wenn man die Flüssigkeiten kalt verwendet, nicht der Fall, indem das beim Eintröpfeln der Bleilösung an der Berührungsstelle entstandene Jodblei sich nur langsam mit dem schwefelsauren Alkali umsetzt. — Nach Versuchen, welche Herr Grundmann in meinem Laboratorium angestellt hat, bekommt man die besten Resultate, wenn man die mit Jodkaliumlösung gemischte Lösung des schwefelsauren Salzes, welche neutral sein muss, im Wasserbade erhitzt, bevor man die Lösung von salpetersaurem Bleioxyd (165,57 Grm. im Litre) eintröpfelt bis zur Gelbfärbung. Macht man alsdann einen Gegenversuch mit einer annähernd gleichen Menge einer schwefelsäurefreien und eben so stark erhitzten Mischung von Wasser und Jodkaliumlösung und zieht die zu deren Gelbfärbung nöthige Menge Bleilösung (welche nicht bedeutend ist) ab von der zuerst verbrauchten, so giebt der Rest der Bleilösung den Schwefelsäuregehalt sehr annähernd an (Anal. Belege Nro. 82). Die so erhaltenen Resultate befriedigten mehr als die, welche nach Fr. Mohr's Angabe*) (durch Betupfen von Jodkaliumpapier) erhalten wurden. — Die Methode ist nur in seltenen Fällen anwendbar.

II. Trennung der Schwefelsäure von den Basen.

a. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure lösliche Verbindungen bildet.*

Man fällt die Schwefelsäure nach I. und bestimmt im Filtrat, welches neben den Chlorverbindungen der mit der Schwefelsäure verbunden gewesenen Basen überschüssiges Chlorbaryum enthält, die fraglichen Basen nach den Methoden, die im fünften Abschnitt als zur Trennung derselben vom Baryt dienend angeführt sind.

b. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen bildet.*

α. *Von Baryt, Strontian und Kalk.* Man schmelzt die höchst fein gepulverte Verbindung im Platintiegel mit 5 Thln. kohlensauren Natronkalis, übergiesst den Tiegel sammt seinem Inhalt in einem Becherglase oder einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, erhitzt bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlensauren Alkalien, filtrirt noch heiss von den ungelöst bleibenden kohlensauren Erden ab und wäscht diese mit heissem Wasser vollkommen aus. Man löst sie alsdann in Salzsäure und bestimmt sie nach den oben (§. 101 bis §. 103) beschriebenen Methoden. Im Filtrat fällt man die Schwefelsäure nach I. — Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Strontian können im fein gepulverten Zustande auch durch Kochen mit einer Lösung von kohlen-

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, Abth. 2. 77.

saurem Natron oder Kali vollständig zerlegt werden; bei schwefelsaurem Baryt gelingt dies zwar auch, aber weit schwieriger und nur wenn man nach Abgiessen der Flüssigkeit den Niederschlag wiederholt mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Alkali kocht (H. Rose*).

β. Von Bleioxyd. Die einfachste Methode, schwefelsaures Bleioxyd zu zerlegen, besteht darin, dass man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali digerirt. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure nach I., den Niederschlag löst man (da er alkalihaltig ist) in Salpetersäure oder Essigsäure und bestimmt das Blei nach einer der §. 162 angegebenen Methoden.

Hat man Bleioxyd, Strontian und Kalk gleichzeitig von Schwefelsäure zu trennen, so braucht man an der angegebenen Methode nichts zu ändern, ist aber auch Baryt zugegen, und ist man somit genöthigt, das Gemenge mit kohlensauren Alkalien zu glühen (was am sichersten im Porzellantiegel geschieht) oder mit überschüssiger und erneuerter Lösung derselben zu kochen, so enthält das alkalische Filtrat stets etwas Blei, welches durch Einleiten kohlensauren Gases zu fällen ist.

Anhang zur zweiten Abtheilung.

§. 133.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Hat man Kieselfluorwasserstoffsäure in Lösung, so setzt man Chlorkalium oder Chlornatriumlösung, dann ein der vorhandenen Flüssigkeit gleiches Volumen starken Alkohols zu, filtrirt den entstandenen Niederschlag von Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium auf einem gewogenen Filter ab und wäscht ihn mit einer Mischung von Weingeist und Wasser zu gleichen Raumtheilen aus. Nach dem Trocknen bei 100° C. wird der Niederschlag gewogen. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, so ist dies ein Zeichen, dass in der untersuchten Säure ein Ueberschuss von Kieselsäure enthalten war. Die Menge derselben ergiebt sich aus dem Gewicht der abgeschiedenen Kieselsäure. — Das Kieselfluorkalium hat die Formel $KFl, SiFl_2$, das Kieselfluornatrium die analoge. Beide sind bei 100° C. wasserfrei. Sie lösen sich schwer in Wasser, nicht in wässerigem Weingeist. — Die Analyse der Kieselfluormetalle bewerkstelligt man am besten, indem man sie mit concentrirter Schwefelsäure in Platingefässen erhitzt. Fluorsilicium und Fluorwasserstoff verflüchtigen sich, die Basen bleiben als schwefelsaure Salze zurück und können — nach Verflüchtigung des Schwefelsäureüberschusses — häufig als solche gewogen wer-

*) Journ. f. prakt. Chemie. 64. 382 u. 65. 316.

den. -- Enthalten Kieselfluormetalle Wasser, so mengt man sie nach H. Rose mit 6 Thln. frisch geglühten Bleioxyds aufs Innigste, überdeckt das in einem Retörtchen befindliche Gemenge mit einer Schicht reinen Bleioxyds, wägt das Retörtchen, erhitzt es vorsichtig, bis zum Zusammenschmelzen des Inhaltes, entfernt den zuletzt noch im Gefässe befindlichen Wasserdampf durch Aussaugen und wägt das Retörtchen nach dem Erkalten wieder. Die Gewichtsabnahme drückt das entweichende Wasser aus. Man versäume nicht, die Tropfen desselben mit Lackmuspapier zu prüfen. Das Resultat ist nur dann genau, wenn sie nicht sauer reagiren, vergl. Seite 63.

Dritte Abtheilung
der ersten Gruppe der Säuren.

Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.

§. 134.

Phosphorsäure.

I. Bestimmung.

Die dreibasische Phosphorsäure lässt sich in sehr mannigfacher Weise bestimmen. Die Formen, in denen es geschehen kann, sind bereits §. 93. 4. aufgezählt. Von der grossen Zahl derselben hebe ich hier die pyrophosphorsaure Magnesia und das phosphorsaure Uranoxyd hervor, weil sie einestheils sehr empfehlenswerth, anderentheils in fast allen Fällen anwendbar sind. Der Bestimmung als pyro-phosphorsaure Magnesia geht häufig eine anderweitige Fällung — als phosphorsaures Zinnoxyd, phosphorsaures Quecksilberoxydul oder phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon — voraus. Die übrigen Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Bestimmung bringen kann, liefern zum Theil auch sehr gute Resultate, haben aber grösserentheils eine beschränktere Anwendbarkeit. — Die in Vorschlag gekommenen maassanalytischen Bestimmungsweisen lassen noch viel zu wünschen übrig.

Von der Meta- und Pyrophosphorsäure soll hier nur erwähnt werden, dass sich dieselben nach den sogleich anzuführenden Methoden nicht bestimmen lassen. Man führt sie, zum Behuf ihrer Bestimmung, am besten in dreibasische Phosphorsäure über. Es geschieht dies α) *auf trockenem Wege*, indem man die Substanz mit 4 bis 6 Thln. kohlensauren Natronkalis andauernd schmelzt. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar bei den Alkalien und denjenigen meta- oder pyrophosphorsauren Metalloxyden, welche durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien vollständig zerlegt werden; demnach gelingt sie z. B. nicht bei den Verbindungen mit alkalischen Erden, ausgenommen bei dem Magnesiasalze.

β) *Auf nassem Wege.* Man behandelt das Salz längere Zeit mit einer starken Säure, am besten mit concentrirter Schwefelsäure, in der Wärme (Weber, Pogg. Annal. 73, 137). Ich bemerke hierzu, dass man sich auf dem letzteren Wege dem Ziele bei allen denjenigen Salzen nur nähern kann, deren Basen mit der zugesetzten Säure lösliche Verbindungen bilden, weil hierbei niemals alle Meta- oder Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt wird; während man es ohne Mühe zu erreichen im Stande ist bei Zusatz von Säuren, welche mit den vorhandenen Basen unlösliche Verbindungen bilden. In Betreff des Umstandes, in wie weit man sich im ersteren Falle dem Ziele nähern kann, habe ich gefunden, dass die Ueberführung um so vollständiger ist, je grösser das Quantum der zugesetzten freien Säure (doch verbieten andere Rücksichten, hierin zu weit zu gehen), dass zweitens nothwendig längere Zeit gekocht werden muss (vergl. Belege Nr. 36).

Ehe ich zu den einzelnen Bestimmungsweisen übergehe, bemerke ich weiter, dass die Angabe von Bunce (Sillim. Journ. May 1851. p.405), Phosphorsäure verflüchtige sich, wenn man ein phosphorsaures Salz mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne verdampfe und den Rückstand ein wenig erhitze, völlig irrig ist (vergl. meine Abhandlung über diesen Gegenstand in den Annal. der Chem. und Pharm. 86, 216.) Dagegen ist wohl zu beachten, dass unter diesen Umständen die dreibasische Phosphorsäure zwar nicht bei 100° C., wohl aber schon unter 150° C. in Pyrophosphorsäure übergeht; so erhält man z. B. beim Verdampfen von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 150° C. $NaCl + PO_5, NaO, HO$.

a. *Bestimmung als phosphorsaures Bleioxyd.*

Man verfährt genau wie bei Arsensäure, §. 127, das heisst, man dampft mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd ab und glüht. Diese Methode setzt voraus, dass die Phosphorsäure allein in wässeriger oder salpetersaurer Lösung ist; sie bietet den Vortheil, dass sie richtige Resultate liefert, gleichgültig ob die vorhandene Phosphorsäure ein-, zwei- oder dreibasisch ist.

b. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

α) *Directe* (anwendbar und empfehlenswerth in allen Fällen, in denen die Phosphorsäure sicher im dreibasischen Zustande und entweder frei oder an ein Alkali gebunden ist). Man versetzt die Lösung mit einer klaren, am besten vorräthig gehaltenen Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 62. 7.), so lange noch ein Niederschlag entsteht, fügt, falls die Lösung noch nicht stark ammoniakalisch riechen sollte, noch Ammon hinzu, lässt 12 Stunden ohne Erwärmen stehen, filtrirt, wäscht den krystallinischen Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammonflüssigkeit aus, bis das Waschwasser, nach Zusatz von Salzsäure, durch Chlorbaryum nicht im Minde-

sten mehr getrübt wird, und verfährt alsdann genau nach §. 104. 2. — Die Resultate fallen sehr genau aus. (Vers. Nr. 83.) Der Verlust, den man in Folge der geringen Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Talkerde (Vers. Nr. 32) erleidet, ist höchst unbedeutend. Er kann corrigirt werden, indem man Filtrat und Waschwasser misst und für je 54 CC. 0,001 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zuzählt. Hierbei muss aber beachtet werden, dass — wenn diese Correction stattfinden soll — das Auswaschen sehr vorsichtig und immer mit ganz kleinen Mengen des ammonhaltigen Wassers ausgeführt werden muss, so dass man erwarten kann, dasselbe stelle eine gesättigte Lösung des Salzes dar. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. — Enthält die Lösung Pyrophosphorsäure, so fällt der Niederschlag flockig aus und löst sich in ammonhaltigem Wasser (Weber).

β) *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, nach Sonnenschein*) (anwendbar in allen Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc.). Man löst in grösserem Vorrath 1 Thl. Molybdänsäure in 8 Thln. Ammonflüssigkeit, fügt 20 Thle. Salpetersäure zu und setzt von dieser Flüssigkeit zu der salpetersauren Lösung des phosphorsauren Salzes so viel, dass die Menge der Molybdänsäure ungefähr das 40fache von der im Salze enthaltenen Phosphorsäure beträgt. Die Flüssigkeit mit dem entstandenen gelben Niederschlage wird 24 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt, und der Niederschlag dann mit derselben Lösung, durch welche die Fällung bewirkt ist, ausgewaschen. (Das Filtrat lässt man längere Zeit auf dem Wasserbade stehen, um zu sehen, ob sich noch ein weiterer Niederschlag bildet. — Gewissheit, dass bei der Fällung Molybdänsäurelösung im Ueberschuss ist, erhält man zwar leicht auch in der Art, dass man vor dem Abfiltriren einen Tropfen der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wodurch braunes Schwefelmolybdän niedergeschlagen werden muss; dieses Verfahren schützt aber nicht mit der Sicherheit vor unvollständiger Ausfällung als das erste). Den Niederschlag löst man hierauf auf dem Filter in Ammon und fällt aus dieser Lösung die Phosphorsäure durch Magnesiamischung (vergl. *α*.). — Resultate genau (vergl. ausser den von Sonnenschein gelieferten Belegen auch die von Craw**). Anstatt der salpetersauren Lösung der Molybdänsäure kann man sich auch recht gut einer salzsauren bedienen. Man fügt alsdann zu der Lösung des molybdänsauren Ammons, welche man zweckmässig so bereitet, dass sie 5 Proc. Molybdänsäure enthält, Salzsäure bis zur Wiederlösung des erst entstandenen Niederschlages und verwendet diese Lösung zum Fällen und Auswaschen, im Uebrigen wie oben verfahrend.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 53. 343.
**) Pharm. Centralbl. 23. 669.

Da diese Methode eine so grosse Menge von Molybdänsäure erfordert, so wendet man sie in der Regel nur da an, wo die Methoden b. α. und c. nicht anwendbar sind und wählt die Menge der Substanz so, dass die darin enthaltene Phosphorsäure nicht über 0,1 Grm. beträgt. Arsensäure und Kieselsäure *) sind, wenn sie anwesend sein sollten, erst abzuscheiden.

γ) *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Quecksilberoxydul, nach H. Rose **) (anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure von allen Basen, ausgenommen Thonerde, vergl. auch 135. 1.). Man löst die phosphorsaure Verbindung in einer weder zu geringen noch zu grossen Menge von Salpetersäure. Zu der in einer nicht zu kleinen Porzellanschale befindlichen Lösung setzt man reines metallisches Quecksilber, und zwar so viel, dass stets ein Theil desselben, wenn auch nur ein geringer, von der freien Säure ungelöst bleibt. Man verdampft nun im Wasserbade zur Trockne. Riecht die Masse in der Wärme noch nach Salpetersäure, so befeuchtet man sie mit Wasser und erhitzt wieder im Wasserbade, bis sie zuletzt nicht mehr danach riecht. — Man setzt jetzt heisses Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht aus, bis das Waschwasser auf Platin keinen fixen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter, welches ausser phosphorsaurem auch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul und freies Quecksilber enthält, trocknet man, mengt seinen Inhalt im Platintiegel mit überschüssigem kohlensaurem Natron-Kali, ballt das Filter zu einer Kugel, bringt es in eine Vertiefung des Gemenges und überdeckt das Ganze mit einer Schicht von kohlensaurem Natron-Kali. — Der Tiegel wird jetzt unter einem gut ziehenden Rauchfange etwa eine halbe Stunde lang mässig erhitzt, so dass er nicht zum Glühen kommt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich das salpetersaure Quecksilberoxydul und das metallische Quecksilber. Man erhitzt nunmehr über der Lampe zum stärksten Glühen und behandelt den Rückstand mit heissem Wasser. Er löst sich — sofern kein Eisenoxyd zugegen war — klar auf. Man übersättigt die klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung mit Salzsäure, fügt Ammon und Magnesiamischung zu und verfährt überhaupt nach α.).

δ) *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Zinnoxyd, nach W. Reissig ***). Man löst die Substanz, deren Phosphor-

*) Die Kieselsäure wird durch saure Lösungen von molybdänsaurem Ammon, namentlich bei Anwesenheit von viel Salmiak auch gelb gefällt (W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. 691). Herr Grundmann, der in meinem Laboratorium die Knop'schen Versuche wiederholte, erhielt dieselben Resultate. Der Niederschlag löst sich in Ammon. Lässt man diese Lösung längere Zeit, nach Zusatz von etwas Salmiak, stehen, so scheidet sich die Kieselsäure aus, so dass man aus dem Filtrat die Phosphorsäure dann mit Magnesiamischung ausfällen kann; doch ist es jedenfalls besser, die Kieselsäure erst abzuscheiden.

**) Pogg. Annal. 76. 218.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 339. Die Methode ist eine zweckmässige Abänderung des Reynoso'schen Verfahrens (Journ. f. prakt. Chem. 54. 261.),

säuregehalt bestimmt werden soll, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt wenigstens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure Stanniol hinzu und erwärmt 5 bis 6 Stunden lang, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Man wäscht durch mit Filtration verbundene Decantation aus, spült den Niederschlag in eine Platinschale und digerirt ihn mit einer kleinen Menge sehr concentrirter Kalilauge. Man erhält metazinnsaures und phosphorsaures Kali, welche sich auf Zusatz von heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen und zwar besonders leicht, wenn man nicht zu viel Kalihydrat genommen hatte. In gleicher Weise löst man etwa auf dem Filter gebliebene Spuren des Niederschlages. Die gesammte alkalische Flüssigkeit sättigt man in einem gewogenen, 1000 Grm. Wasser gut fassenden Kolben, nachdem man sie mit Wasser bis zu etwa 900 Grm. verdünnt hat, mit Schwefelwasserstoff, fügt auch etwas Fünffach-Schwefelammonium, dann Essigsäure zu, bis das Zinnsulfid gefällt und die Flüssigkeit schwach sauer ist. Man stellt jetzt den Kolben wieder auf die Wage, fügt Wasser zu, bis der Inhalt 1000 Grm. (oder eine andere runde Zahl von Grammen) wiegt, schüttelt, lässt 12 bis 16 Stunden absitzen, filtrirt die überstehende klare Flüssigkeit in eine Porzellanschale und wiegt alsdann den Kolben zurück, in welchem sich der Rest der Flüssigkeit sammt dem Schwefelzinn befindet. Man erfährt so die Menge der abfiltrirten, zur Phosphorsäurebestimmung zu verwendenden Flüssigkeit. Ein wie grosser Theil der gesammten Flüssigkeit derselbe ist, ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass die Gesammtflüssigkeit = 1000 Grm. ist, weniger dem Gewichte des Zinnsulfids, welches man mit genügender Genauigkeit aus der Menge des ursprünglich angewandten Zinnes berechnen oder auch direct bestimmen kann.

Den abfiltrirten Theil sammt dem beim Auswaschen des Filters erhaltenen Waschwasser verdampft man bis auf einen kleinen Rest und bestimmt darin die Phosphorsäure nach b. α. Der oben angegebene Weg, die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit von dem Schwefelzinn zu trennen, muss gewählt werden, weil beim Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelzinns eine kleine Menge Zinn gelöst wird, man mag reines oder Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser nehmen. — Resultate genau.

c. *Bestimmung als phosphorsaures Uranoxyd.*

Nach Leconte, A. Arendt und W. Knop *) (sehr gut anwend-

---

welches — im Principe fehlerfrei — doch in der Ausführung Schwierigkeiten bietet, die namentlich darin begründet sind, dass kleine Verunreinigungen des Zinnes schon einen beträchtlichen Fehler liefern, da man mindestens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure verwenden muss. Diese Bemerkungen Reissig's stimmen mit meinen Erfahrungen vollkommen überein

*) Die Methode, die Phosphorsäure aus essigsauren Lösungen mittelst eines Uransalzes zu fällen, ist zuerst von Leconte angegeben worden (Jahresber. von Liebig und Kopp für 1853. 642), später haben A. Arendt und W. Knop die Methode einer ausführlichen und sorgfältigen Untersuchung unterworfen (Chem. Centralblatt 1856. 769. 803 und 1857. 177).

bar bei Anwesenheit von Alkalien und alkalischen Erden, nicht bei Anwesenheit von Thonerde in irgend grösserer Menge, und nur mit Modificationen, siehe unten §. 135. h. γ., bei Anwesenheit von Eisenoxyd).

Man stellt sich wo möglich eine essigsaure Lösung des Salzes dar; hat man aber eine salzsaure oder salpetersaure, so entfernt man den grösseren Theil der freien Säure durch Abdampfen, setzt Ammon zu, bis rothes Lackmuspapier stark gebläut wird und löst dann den entstandenen Niederschlag wieder in Essigsäure. Waren Mineralsäuren zugegen, so fügt man ausserdem noch essigsaures Ammon zu. Jetzt versetzt man mit essigsaurer Uranoxydlösung und erhitzt zum Kochen, wodurch die Phosphorsäure als gelbes phosphorsaures Uranoxydammon ausgeschieden wird.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht durch mit Filtration verbundene Decantation, wobei man nach dem Aufgiessen neuen Wassers immer wieder aufkocht; es wird wesentlich erleichtert, wenn man gleich nach der Fällung, sobald sich die Flüssigkeit ein wenig abgekühlt hat, 2 bis 3 Tropfen Chloroform zusetzt, und dann tüchtig schüttelt oder ein- bis zweimal aufkocht. — Der getrocknete Niederschlag wird nach §. 53. geglüht. Es ist räthlich, den geglühten mit etwas Salpetersäure zu befeuchten und dann nochmals zu glühen. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 93. e. — Sollte man genöthigt sein, den geglühten Rückstand noch einmal aufzulösen, in der Absicht ihn wieder zu fällen, so kann dies nur geschehen, nachdem man denselben mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natronkali geschmolzen und hierdurch die Pyrophosphorsäure in dreibasische verwandelt hat. — Resultate genau, vergl. ausser den von den Verfassern mitgetheilten Belegen den Versuch Nro. 84.

d. *Bestimmung als basisch phosphorsaures Eisenoxyd.*

α. Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der Arsensäure (§. 127. 3. b.), d. h. man wendet die v. Kobell'sche Modification des Berthier'schen Verfahrens an. Resultate genau.

β. Man versetzt die Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit überschüssiger Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, fügt erforderlichenfalls so viel Alkali zu, dass die grösste Menge der freien Säure neutralisirt wird, versetzt mit essigsaurem Natron im Ueberschuss und kocht. War die Menge der Eisenchloridlösung genügend, so muss der Niederschlag braunroth sein. Derselbe besteht aus basisch phosphorsaurem und basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält alle Phosphorsäure und alles Eisenoxyd. Man filtrirt kochend ab, wäscht mit siedendem, etwas essigsaures Ammon enthaltendem Wasser aus, trocknet sorgfältig und glüht bei Luftzutritt im Platintiegel (§. 53). Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit starker Salpetersäure, verdampft dieselbe bei gelinder Hitze und glüht zuletzt wieder. Sollte das Gewicht des Rückstandes hierdurch zugenommen haben, was in der Regel nicht

der Fall ist, so müsste letztere Operation wiederholt werden, bis das Gewicht sich nicht weiter verändert. — Zieht man von diesem das Eisenoxyd ab, welches in der zugesetzten Lösung enthalten war, so bleibt das Gewicht der Phosphorsäure. [Die Modification dieser schon in den früheren Auflagen enthaltenen, zuerst von Schulze angegebenen Methode, wonach eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt angewendet wird, wodurch man somit die Bestimmung des Eisenoxyds im Rückstande (welche nach §. 113. 2. a. auszuführen wäre) erspart, ist von A. Müller zuerst angegeben worden (Journ. f. prakt. Chem. 47, 341); auch Way und Ogston haben dieselbe bei ihren Aschenanalysen befolgt (Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England VIII. part 1)].

γ. Nach J. Weeren *). Man versetzt die salpetersaure Lösung des phosphorsauren Salzes mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base, welche keine andere starke Säure enthalten darf, mit einer zur Bildung basischen Salzes genügenden Menge einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalt, verdampft damit zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 160° C. bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen, behandelt ihn mit heissem Wasser, bis alle salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden entfernt sind (bei Anwesenheit von Magnesia ist Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon zu empfehlen), sammelt den ochergelben Niederschlag auf einem Filter, trocknet, glüht (§. 53), wägt ihn und zieht das zugesetzte Eisenoxyd von dem Gewichte des Niederschlages ab.

e. *Bestimmung als basisch phosphorsaure Magnesia* ($3\,MgO, PO_5$), nach Fr. Schulze **) (hauptsächlich zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien vorgeschlagen und geeignet).

Man vermischt die salmiakhaltige Lösung des phosphorsauren Alkalis mit einer gewogenen überschüssigen Menge von reiner Magnesia, verdampft zur Trockne, glüht bis der Salmiak entfernt und scheidet die Magnesia, welche noch als Chlormagnesium zugegen ist, mit Quecksilberoxyd ab (§. 104. 3. b.). Den geglühten Rückstand behandelt man mit Wasser, filtrirt die Lösung der Chloralkalimetalle ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Das Mehrgewicht der Magnesia bezeichnet die Menge der Phosphorsäure. Resultate befriedigend.

f. *Bestimmung als phosphorsaures Silberoxyd*, siehe §. 135. a.

g. *Bestimmung der Phosphorsäure durch Maassanalyse.*

So wünschenswerth es auch wäre, für die so häufig bei Analysen vorkommende Phosphorsäure eine gute maassanalytische Bestimmungsmethode zu besitzen, so ist dieses Ziel trotz verschiedener Vorschläge

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 8.
**) Journ. f. prakt. Chem. 63. 440.

doch noch nicht erreicht. Die vorgeschlagenen Methoden eignen sich vielmehr nur zu annähernden Bestimmungen und werden gegenwärtig — in Ermangelung besserer — nur bei der Harnanalyse angewandt. Sie beruhen auf der Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds (Fe_2O_3, PO_5) in Essigsäure oder auch in einer mit überschüssigem essigsaurem Natron vermischten salzsauren Lösung. — Nach Liebig*) setzt man zu der mit Essigsäure angesäuerten und mit essigsaurem Natron versetzten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit von einer säurefreien Lösung von Eisenchlorid (oder Eisenalaun) von bekanntem Gehalt so lange hinzu, bis eben ein Ueberschuss vorhanden ist. Letzteren erkennt man, indem man einige Zeit nach dem letzten Zusatz der Eisenlösung einen mit der Flüssigkeit benetzten Glasstab gegen ein doppeltes Filtrirpapier drückt, welches man auf mit Ferrocyankaliumlösung getränktes, auf einem Porzellanteller ruhendes Filtrirpapier gelegt hat. Bei Eisenchloridüberschuss entsteht nach einigen Secunden blaue Färbung. Die Schwierigkeit diesen Punkt genau zu treffen ist die schwache Seite dieses Verfahrens, welches sich durch rasche Ausführbarkeit empfiehlt. Es gelingt am besten, wenn man auf etwa 0,2 Grm. Phosphorsäure 10 CC. Acetum concentratum und eine nicht zu geringe Menge von essigsaurem Natron nimmt. — Nach Räwsky**) fügt man zu der sauren Lösung (welche keine Basen enthalten darf, die mit der Phosphorsäure in Essigsäure unlösliche Verbindungen bilden, ausgenommen Eisenoxyd) Ammon, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, dann essigsaures Eisenoxyd [eine mit gleichviel essigsaurer Natronlösung (1 : 10) vermischte Eisenalaunlösung (1 : 10), der man zweckmässig etwas freie Essigsäure zusetzt, leistet dasselbe] im möglichst geringen Ueberschuss. Das phosphorsaure Eisenoxyd setzt sich in Form eines schwach gelblich weissen Niederschlages ab. Man filtrirt, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus (was bei grösseren Mengen zeitraubend ist), löst den Niederschlag in Salzsäure und bestimmt darin das Eisen nach §. 113. 2. a. Räwsky geht von der Voraussetzung aus, dass der Niederschlag die Zusammensetzung PO_5, Fe_2O_3 habe, und bringt für je 700 Eisen 900, genau 887,5 (Aeq. des P = 387,5) in Rechnung. — Diese Voraussetzung ist aber nicht völlig richtig, denn der Eisengehalt des Niederschlages ist um so höher, je bedeutender der Ueberschuss der Eisenoxydlösung war, den man zugesetzt hatte.

Specielleres über diese Methoden findet man in Neubauer und Vogel, Anleitung zur Analyse des Harns, 2. Auflage S. 109, — und in einer diesem Gegenstande gewidmeten Abhandlung von Dunklenberg***).

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 78. 150.
**) Journ. f. prakt. Chem. 41. 365.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 88.

II. Trennung der Phosphorsäure von den Basen.

§. 135.

a. *Von den fixen Alkalien*, (s. auch b, e, l, m).

α. Man wendet die Methode I. d. in einer ihrer Modificationen, oder I. e. an. Die Alkalien finden sich als salpetersaure Salze oder Chlormetalle im Filtrat.

β. Man wendet die Methode I. b. *α.* an und trennt im Filtrat die Magnesia von den Alkalien nach §. 153.

γ. Wenn die Salze nach der Formel PO_5, 3 MO (Metalloxyd) zusammengesetzt sind, fällt man ihre wässerige Lösung geradezu mit neutraler Silberlösung, wäscht den gelben Niederschlag (PO_5, 3 AgO) aus, trocknet und glüht ihn nach §. 53.

Sind die Salze nach der Formel PO_5, 2 MO, HO zusammengesetzt, so müssen sie geglüht, der Rückstand in Wasser gelöst und mit neutraler Silberlösung gefällt werden. Der Niederschlag ist alsdann pyrophosphorsaures Silberoxyd (PO_5, 2 AgO). Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus und glüht ihn (§. 53). Die Basen bestimmt man im Filtrat nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Silbers (siehe §. 162). — Eigenschaften der phosphorsauren Silberniederschläge §. 93. 4. — Resultate genau. Die Methode ist bequem, weil die Alkalien im Filtrat leicht zu bestimmen sind.

b. *Von den sämmtlichen Alkalien*, (s. auch b, e, l, m).

α. Man wendet zur Abscheidung der Phosphorsäure die Methode §. 134, d. *α.* an und trennt im Filtrat Baryt und Alkalien nach §. 153.

β. Man versetzt die wässerige Lösung mit essigsaurem Bleioxyd im geringen Ueberschuss, lässt absitzen, filtrirt und trennt die Alkalien vom überschüssig zugesetzten Bleisalze nach §. 162. Soll die Phosphorsäure direct bestimmt werden, so verfährt man mit dem abfiltrirten und ausgewaschenen Bleiphosphat nach §. 135. c.

c. *Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure und fällt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, bei Baryt ohne, — bei Strontian, Kalk und Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrat bestimmt man, nach Entfernung des Alkohols durch Abdampfen, die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α.* Am genauesten wird die Phosphorsäurebestimmung, wenn man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt. Man löst alsdann in Wasser und verfährt nach §. 134. b. *α.*

d. *Von Magnesia*, (s. auch e. i, l, m).

Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. α. ab und trennt im Filtrat Magnesia und Baryt nach §. 154.

e. *Von sämmtlichen alkalischen Erden und Alkalien* (vergl. auch §. 135. i. l. und m.

α. Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd ab (§. 134. c.) und trennt im Filtrat Uranoxyd von den alkalischen Erden nach §. 160 u. 161, Anhang. Sehr zu empfehlen.

β. Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. β. oder γ. Die alkalischen Erden bleiben im ersteren Falle als Chlormetalle neben essigsaurem Alkali und Chloralkalimetall in Lösung, im anderen erhält man sie als salpetersaure Salze gelöst. Resultate gut.

γ. Man löst in möglichst wenig Salpetersäure, fügt Bleiessig im geringen Ueberschuss zu, lässt absitzen, filtrirt, wäscht den Niederschlag, der aus phosphorsaurem und basisch salpetersaurem Bleioxyd besteht, aus, trocknet, glüht (§. 53) und wägt ihn. Der Rückstand ist phosphorsaures Bleioxyd + Bleioxyd oder mit anderen Worten Phosphorsäure + x Bleioxyd. Man bringt den Tiegel sammt seinem Inhalte in ein Becherglas, übergiesst mit mässig verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur Lösung, giesst die Flüssigkeit in ein anderes Glas ab, wäscht nach und bestimmt darin das Bleioxyd als schwefelsaures Salz (§. 116. 2.). — Berechnet man daraus das Bleioxyd und zieht man dies von dem Gewichte des ersterhaltenen Rückstandes ab, so bleibt als Differenz das Quantum der Phosphorsäure. In der vom erstgewonnenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit trennt man die Basen vom überschüssigen Bleisalze nach §. 162. Auch dieses Verfahren liefert befriedigende Resultate.

f. *Von Thonerde* (siehe namentlich auch §. 135. i. und m.).

α. (Nach Otto und eigenen Versuchen. Die Methode lässt sich auch bei Gegenwart von Eisenoxyd anwenden). Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, verdünnt einigermaassen, setzt Weinsäure in ziemlicher Menge zu, dann Ammon im Ueberschuss. War die Menge der Weinsäure genügend, so muss die Flüssigkeit nunmehr klar sein. Man versetzt sie mit einer klaren Lösung von schwefelsaurer Magnesia, welche mit Salmiak und Ammon versetzt ist, im geringen Ueberschuss, lässt zwölf Stunden stehen, filtrirt alsdann, wäscht mit verdünnter Ammonflüssigkeit aus, löst den Niederschlag (um ihn ganz vollständig von Thonerde, Eisenoxyd und basisch weinsaurer Magnesia zu befreien) wieder in Salzsäure, setzt ganz wenig Weinsäure zu und fällt wieder mit Ammon. Der Niederschlag wird alsdann nach §. 134. b. α. behandelt. Die im Filtrat enthaltene Thonerde erhält man, indem dasselbe unter Zusatz von so viel kohlensaurem Natron, dass dadurch der vorhandene Salmiak zer-

setzt wird (denn durch Glühen von Thonerde mit Salmiak würde Verlust entstehen durch entweichendes Chloraluminium, H. Rose), sowie nach Zufügen von etwas salpetersaurem Kali zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem Platingefässe geglüht wird. Man löst alsdann in Salpetersäure oder Salzsäure durch andauerndes Erwärmen und trennt die Thonerde von der Magnesia §. 156.

β. (Nach Berzelius). Man mengt die höchst fein gepulverte Verbindung mit etwa $1^1/_2$ Thln. reiner, am besten künstlich dargestellter Kieselsäure und 6 Thln. kohlensauren Natrons in einem Platintiegel und setzt eine halbe Stunde lang einer starken Rothglühhitze aus. Die geglühte Masse weicht man mit Wasser auf, setzt zweifach kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu, digerirt damit eine Zeit lang, filtrirt und wäscht aus. — Auf dem Filter hat man kieselsaures Thonerde-Natron, in der Auflösung phosphorsaures Natron, zweifach kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon. (Hätte man vor dem Zusatze des doppelt kohlensauren Ammons filtrirt, so wäre etwas der Thonerdeverbindung in Lösung gekommen.) In der Auflösung bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α.*, im unlöslichen Rückstande trennt und bestimmt man die Thonerde nach §. 140.

γ. (Nach Fuchs). Man löst in Kalilauge und fügt eine Auflösung von kieselsaurem Kali (Kieselfeuchtigkeit) zu. Die sich bildende schleimige Masse verdünnt man mit Wasser und kocht. Der Niederschlag von kieselsaurem Thonerdekali wird abfiltrirt. Die ganze Menge der Phosphorsäure befindet sich im Filtrat. Man säuert es mit Salzsäure an und trennt Kieselsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

δ. (Nach Wackenroder und eigenen Versuchen). Man fällt die saure Lösung mit Ammon (unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses) und fügt Chlorbaryum zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach längerem Digeriren wird abfiltrirt. Der Niederschlag, welcher alle Thonerde und alle Phosphorsäure (letztere theils an Thonerde, theils an Baryt gebunden) enthält, wird abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Die Lösung sättigt man mit kohlensaurem Baryt in der Wärme, fügt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, erwärmt damit, fällt etwa in Lösung befindlichen Baryt durch kohlensaures Natron und filtrirt. Man hat jetzt alle Thonerde in Lösung, alle Phosphorsäure im Niederschlag. — Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali und fällt nach §. 105. — Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure durch Fällung mit Magnesialösung nach §. 134. b. *α.* (Eine ganz ähnliche Methode hat auch Hermann bei der Analyse des Gibbsits angewendet.)

g. *Von Chromoxyd*, (s. auch i, l u. m).

Man schmelzt mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron und trennt Chromsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

h. *Von den Metalloxyden der vierten Gruppe*, (s. auch i, l u. m).

α. Man schmelzt mit kohlensaurem Natron-Kali andauernd und kocht die geschmolzene Masse mit Wasser. Im Filtrat, welches die Phosphorsäure an Natron gebunden enthält, bestimmt man diese nach §. 134. b. *α*.; den Rückstand, welcher meist durch Waschen nicht ganz vollständig vom Alkaligehalt befreit werden kann, löst man nach dem Aussüssen in Säure und bestimmt das betreffende Metall nach den oben angegebenen Methoden. — Soll diese Methode auf das Mangansalz angewendet werden, so nimmt man statt des kohlensauren Natronkalis kohlensaures Natron. Einen etwaigen geringen Gehalt von in die Flüssigkeit übergegangener Mangansäure beseitigt man durch ein wenig Schwefelwaserstoffwasser. Bei phosphorsaurem Eisenoxyd ist die Trennung oft nicht ganz vollständig.

β. Man löst in Salzsäure, fügt Weinsäure, dann Ammon und endlich in einem zu verstopfenden Kolben Schwefelammonium zu, lässt an einem gelinde warmen Orte absitzen, bis die Flüssigkeit rein gelb und ganz und gar nicht mehr grünlich erscheint, filtrirt und bestimmt die Metalle, wie oben §. 108 bis 114. angegeben. Die Phosphorsäure ergiebt sich aus dem Verlust, oder wird nach §. 134. b. *α*. bestimmt. DieMagnesiasalzlösung kann unmittelbar zu dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat gesetzt werden. Man löse den Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals und fälle ihn wieder wie in f. *α*. — Dieses Verfahren ist weniger geeignet für das Nickelsalz.

γ. (Speciell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Nach R. Arendt und W. Knop*). Man löst in Salzsäure zu einem möglichst kleinen Volumen, fügt zur klaren Lösung Uranchlorür**), bis die Farbe einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt und 1 Tropfen Rhodankalium darin keine Röthung mehr hervorbringt. Man setzt jetzt Ammon

---

*) Chem. Centralbl. 1857. 182.

**) Bereitung des Uranchlorürs. Man löst kohlensaures Uranoxydammoniak in doppelt so viel Salzsäure, als zur Lösung an und für sich erforderlich ist, fügt einige Tropfen Platinchloridlösung hinzu und wirft feine Kupferdrehspäne im Ueberschuss in die Mischung. Man erhitzt und lässt 10 bis 15 Minuten sieden. Die Flüssigkeit nimmt schnell eine grüne Farbe an und bald ist das Chlorid in Chlorür verwandelt. Um nun das gelöste Kupferchlorür abzuscheiden, lässt man kochen, bis eine Probe durch Wasser stark gefällt wird, verdünnt alsdann die ganze Lösung, lässt erkalten, filtrirt das Kupferchlorür ab, leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, filtrirt das gefällte Kupfersulfür ab, versetzt die Lösung mit Salmiak und kocht sie ein, bis aller Schwefelwasserstoff entwichen (R. Arendt und W Knop, Chem. Centralblatt 1857. S. 164).

zu bis zu deutlich alkalischer Reaction, dann essigsaures Uranoxyd und freie Essigsäure nebst einigen Tropfen essigsaurer Uranoxydulösung*). Nun erhitzt man zum Kochen. Das Ganze muss deutlich grünlich, nicht schmutzig erscheinen. Man lässt vollständig absitzen und decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag mit Wasser und etwas Salmiak auf und decantirt wieder. Nach Wiederholung dieser Operation verfährt man mit dem Niederschlage nach §. 134. c. Im Filtrate trennt man Uran und Eisen nach §. 160 u. §. 161, Anhang. Resultate befriedigend. Der Zusatz des Uranchlorürs hat die Ueberführung des Eisenchlorids in Chlorür zum Zweck.

δ. (Speciell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Man kann — nach meinen Versuchen — die Phosphorsäure auch folgendermaassen von den Oxyden des Eisens trennen. Man reducirt, wenn nöthig, die Lösung mit schwefligsaurem Natron, setzt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, kocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Inhalt des Filters ist phosphorsäurefreies Eisenoxyduloxyd; im Filtrat bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. α.

i. *Von Metalloxyden der zweiten, dritten und vierten Gruppe.*

α. Namentlich von den alkalischen Erden, der Thonerde, dem Mangan- Nickel- und Kobaltoxydul und dem Zinkoxyd, auch dem Eisenoxyd, wenn dessen Menge nicht allzu gross ist.

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxyd nach §. 134. b. δ. Im Filtrate hat man die Basen frei von irgend einem fremden, erst noch abzuscheidenden Körper, was deren Bestimmung sehr erleichtert. Reissig erhielt nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate.

β. Von Eisenoxyd, Thonerde, alkalischen Erden und allen anderen durch kohlensauren Baryt nicht fällbaren Oxyden (nach H. Rose).

Man versetzt die salzsaure Lösung, deren freie Säure durch Abdampfen möglichst entfernt und schliesslich durch kohlensaures Natron zum Theil abgestumpft ist, mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuss, lässt einige Tage kalt digeriren, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde, Baryt, ferner überschüssigen kohlensauren Baryt. Im Filtrat sind die übrigen Basen enthalten. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, fällt den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure aus, sättigt mit kohlensaurem Natron, verdampft sammt dem Niederschlag zur Trockne, setzt eine dem Rückstande gleiche Menge reiner Kieselsäure und die sechsfache Menge kohlensauren

*) Bereitung des essigsauren Uranoxyduls. Man fällt die Uranchlorürlösung durch Ammon und löst den Niederschlag in Essigsäure, am besten in der Wärme.

Natrons zu, erhitzt in einem grossen Platintiegel anfangs schwach, allmählich sehr stark und verfährt im Uebrigen genau nach §. 135. f. β.

γ. Von viel Eisenoxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Erden, nach eigenen Versuchen (Journ. f. prakt. Chem. 45. 258).

Versucht man in solchen Verbindungen die Phosphorsäure nach §. 134. d. abzuscheiden, so gelingt dies zwar, aber die Trennung einer kleinen Menge Phosphorsäure von einer sehr grossen Menge Eisenoxyd ist alsdann höchst lästig. Man verfährt daher besser also. Die salzsaure Lösung erhitzt man zum Kochen, nimmt von der Lampe und setzt so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natron zu, bis kohlensaures Natron einen fast weissen Niederschlag hervorbringt, kocht alsdann, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, stumpft einen etwaigen Ueberschuss von freier Säure mit kohlensaurem Natron fast ab, setzt einige Tropfen Chlorwasser und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss zu. Die kleinste Menge Phosphorsäure giebt sich sogleich durch Entstehung eines weissen Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd zu erkennen (auch Kieselsäure und Arsensäure bewirken einen solchen, daher sie — im Falle sie zugegen sind — vorher abgeschieden werden müssen). Man setzt jetzt tropfenweise mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, kocht, bis der Niederschlag sich gut abgesondert hat, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus, dem man etwas essigsaures Ammon zusetzt. Man hat jetzt im Niederschlag alle Phosphorsäure nebst einem kleinen Theil des Eisens, im Filtrat die Hauptmenge des letzteren nebst den alkalischen Erden. Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 135. h. Ist derselbe frei von Thonerde, so kann man ihn auch glühen, wägen und das Eisen darin maassanalytisch bestimmen (§. 113), die Phosphorsäure ergiebt sich dann aus dem Verlust. Enthält er dagegen Thonerde, so kann man das Eisen als Oxyduloxyd nach §. 135. h. δ. abscheiden und im Filtrat Thonerde und Phosphorsäure nach §. 135. f. α. trennen, oder man kann auch letztere Methode der Phosphorsäureabscheidung zuerst ausführen und dann Eisenoxyd und Thonerde trennen.

k. *Von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, bestimmt die Basen nach den in den §§. 115 bis 127 angegebenen Methoden, — die Phosphorsäure im Filtrat nach 134. b. α. Von Silberoxyd trennt man die Phosphorsäure noch einfacher, indem man zu der salpetersauren Lösung Salzsäure setzt; — von Bleioxyd am leichtesten nach 135. c.

l. *Von allen Basen, mit Ausnahme der Thonerde und der Quecksilberoxyde* (nach H. Rose).

Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul nach der Methode von H. Rose (§. 134. b. γ.) ab.

α. Enthielt die Substanz kein Eisen, so enthält die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit alle Basen als salpetersaure Salze nebst viel salpetersaurem Quecksilberoxydul, auch wohl einigem Oxyd. Man entfernt ersteres durch Zusatz von Salzsäure. Das gefällte Quecksilberchlorür ist frei von anderen Basen. — Entsteht durch Salzsäure nur ein geringer Niederschlag, so setzt man noch Ammon zu und filtrirt erst dann. Im Filtrat bestimmt man die Basen nach üblicher Weise. Hat man das Quecksilber durch Ammon abgeschieden, so trocknet und glüht man den Niederschlag (unter einem gut ziehenden Rauchfang). Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe näher zu prüfen. Besteht er aus phosphorsauren alkalischen Erden, so muss die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden; besteht er dagegen aus reiner Magnesia oder kohlensauren alkalischen Erden, so löst man ihn in Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit. — Häufig wendet man statt der beschriebenen besser folgende Methode an. Man verdampft die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand in einem Platintiegel unter einem gut ziehenden Rauchfang. Sofern salpetersaure Alkalien zugegen sind, muss man während des Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammon zufügen, damit nicht durch entstehendes ätzendes Alkali der Platintiegel angegriffen werde. Den geglühten Rückstand behandelt man je nach Umständen erst mit Wasser und dann mit Salpetersäure oder sogleich mit Salpetersäure.

β. Enthält die Substanz Eisen, so bleibt der grösste Theil desselben mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul unlöslich zurück. Den gelösten Theil trennt man von den übrigen Basen nach den unten anzugebenden Methoden, den ungelösten erhält man nach dem Glühen des betreffenden Rückstandes mit kohlensaurem Natronkali und nach Behandlung mit Wasser als alkalihaltiges Eisenoxyd. Man löst es in Salzsäure und fällt mit Ammon. (Da sich Thonerde nicht so wie Eisenoxyd durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali zerlegen lässt, während doch die salpetersaure Thonerde ebenso wie das salpetersaure Eisenoxyd schon beim Abdampfen zerlegt wird, so lässt sich das angeführte Verfahren bei Gegenwart von Thonerde nicht anwenden.)

m. *Von allen Basen ohne Ausnahme.*

Man wendet das Verfahren von Sonnenschein (§. 134 b. β.) an und trennt in der von dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon abfiltrirten Flüssigkeit die Basen von der Molybdänsäure. Da sich die Molybdänsäure zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium so wie ein Metall der sechsten Gruppe verhält, so ist es anzurathen, Metalle der sechsten und auch solche der fünften Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, bevor man die Phosphorsäure mit Molyb-

dänsäure niederschlägt. — Man hat alsdann diese nur von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. Es geschieht dies auf folgende Weise. Man versetzt die saure Flüssigkeit in einem verschliessbaren Kolben mit Ammon bis alkalisch, fügt Schwefelammonium in genügendem Ueberschusse zu und digerirt damit. Sobald die Lösung rothgelb (nicht mehr grünlich) erscheint, filtrirt man die Schwefelmolybdän-Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, und trennt die zurückbleibenden Schwefelmetalle und Oxydhydrate der vierten und dritten Gruppe nach den unten anzugebenden Methoden. — Das Filtrat versetzt man vorsichtig mit Salzsäure im mässigen Ueberschusse, scheidet das Schwefelmolybdän nach §. 128. c. ab und bestimmt im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien. —

Diese Methode, die Phosphorsäure von Basen zu trennen, ist im hohen Grade empfehlenswerth, namentlich wenn, wie z. B. in Eisensteinen, eine kleine Menge Phosphorsäure neben sehr viel Eisenoxyd zu bestimmen ist. — Da Arsensäure und Kieselsäure mit Molybdänsäure und Ammon ähnliche gelbe Niederschläge bilden, so ist es nothwendig, diese Säuren erst abzuscheiden. Sollte übrigens dem phosphorsauren Molybdänsäureammon auch etwas kieselsaures beigemengt sein, so kann die Phosphorsäurebestimmung doch richtig ausgeführt werden (vergl. §. 134. b. γ).

Da die Trennung der von der Phosphorsäure geschiedenen Basen von dem grossen Molybdänsäure-Ueberschuss lästig ist, so sucht man es am besten so einzurichten, dass eine solche nicht erforderlich ist. Man bestimmt z. B., wenn eine Flüssigkeit vorliegt, die Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure enthält, in einer Portion durch vorsichtiges Fällen mit Ammon die Gesammtmenge der drei Körper, in einer zweiten die Phosphorsäure mit Molybdänsäure und in einer dritten das Eisenoxyd maassanalytisch (§. 113. 2. a). Die Thonerde ergiebt sich alsdann aus der Differenz.

§. 136.

2. Borsäure.

I. Bestimmung.

Die Bestimmung der Borsäure geschieht entweder indirect oder in Form von Borfluorkalium.

1. Hat man Borsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung, so kann die Menge derselben durch Abdampfen und Wägen des Rückstandes nicht bestimmt werden, indem sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen Borsäure in erheblicher Menge verflüchtigt. Dies findet auch dann statt, wenn man die Lösung mit überschüssigem Bleioxyd eindampft.

Man verfährt daher am besten also. Man versetzt die Borsäurelösung mit einer gewogenen Menge reinen, am besten geschmolzenen, kohlensauren Natrons, und zwar nimmt man etwa die gleiche bis doppelte Menge der in der Lösung vermutheten Borsäure. — Man verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und wägt ihn. Er enthält eine bekannte Menge Natron und unbekannte Quantitäten Kohlensäure und Borsäure. Man bestimmt daher darin die Kohlensäure nach einer der in §. 139 angegebenen Methoden und findet alsdann die Borsäure aus der Differenz (H. Rose).

2. Will man die Borsäure als Borfluorkalium bestimmen, so dürfen nur Alkalien, am besten nur Kali zugegen sein. Man versetzt die Flüssigkeit mit reiner Kalilauge, so dass auf 1 Aeq. vermutheter Borsäure mindestens 1 Aeq. Kali kommt, vermischt mit reiner (kieselsäurefreier) Flusssäure im Ueberschuss und verdampft in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne. Es muss soviel Flusssäure angewandt werden, dass davon beim Abdampfen entweicht, so dass die Dämpfe Lackmuspapier röthen. Der Rückstand besteht jetzt aus KFl, BFl_3 und KFl, HFl. Man behandelt die trockene Salzmasse bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von 1 Thl. essigsaurem Kali in 4 Thln. Wasser, lässt unter Umrühren einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab, wäscht den Niederschlag in gleicher Weise noch mehrmals und zuletzt auf dem Filter mit essigsaurer Kalilösung aus, so lange das Filtrat noch durch Chlorcalcium gefällt wird. Durch diese Behandlung gelingt es das Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu entfernen, ohne das Borfluorkalium irgendwie zu lösen. Man wäscht jetzt den Niederschlag — zur Entfernung des essigsauren Kalis — mit Weingeist von 84° Tralles aus, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Da sich Chlorkalium, salpetersaures, phosphorsaures und selbst, wenn auch etwas schwieriger, schwefelsaures Kali, nicht minder Natronsalze in einer Auflösung von essigsaurem Kali auflösen, so beeinträchtigt die Anwesenheit derselben die Bestimmung der Borsäure nicht, doch darf die Menge der Natronsalze nicht zu gross sein, da das Fluornatrium sehr schwerlöslich ist. Resultate befriedigend. Stromeyer erhielt bei seinen Versuchen statt 100: 97,5 bis 100,7. Da das erhaltene Salz, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung §. 93. 5. mitgetheilt sind, sehr leicht Kieselfluorkalium enthalten kann, prüft man es zunächst, indem man eine Probe auf feuchtes blaues Lackmuspapier legt, eine zweite in kalte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Röthet sich jenes und entsteht in der Schwefelsäure Aufbrausen, so ist das Salz unrein, d. h. es enthält Kieselfluorkalium. Man löst alsdann den wieder gewogenen Rest in siedendem Wasser, setzt Ammon zu, verdampft, löst wieder in siedendem Wasser, setzt abermals Ammon zu und operirt so wenigstens sechs Mal. Endlich filtrirt man, nachdem man mit Ammon nochmals erwärmt hat, die Kieselsäure ab, verdampft zur Trockne und behandelt wiederum mit

essigsaurer Kalilösung und Alkohol (A. Stromeyer*). Die Methode der Abscheidung der Kieselsäure musste ich modificiren, denn ein einmaliges Behandeln mit Ammon, wie es Stromeyer vorschreibt, genügt nach meinen Versuchen nicht, um den Zweck zu erreichen.

II. Trennung der Borsäure von den Basen.

a. *Von den Alkalien.*

Man löst das abgewogene borsaure Salz in Wasser auf, setzt einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Gegen Ende setzt man noch einige Tropfen Salzsäure zu und trocknet nun den Rückstand so lange im Wasserbade, bis keine Spur von salzsauren Dämpfen mehr entweicht. Man bestimmt jetzt im Rückstande das Chlor (§. 141), berechnet aus diesem das Alkali und findet somit die Borsäure aus der Differenz. — Diese von E. Schweizer angegebene Methode hat demselben bei der Analyse des Borax sehr gute Resultate geliefert. Sie wird sich auch zur Bestimmung der Basen in einigen anderen borsauren Salzen anwenden lassen. — Dass man in einer anderen Probe des Salzes die Borsäure nach I. 2. bestimmen kann, ergiebt sich leicht. — Gilt es, die Borsäure neben grossen Mengen alkalischer Salze zu bestimmen, so macht man die Flüssigkeit durch Kali alkalisch, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure aus, setzt Kalilauge zu bis zur stark alkalischen Reaction, destillirt den Weingeist ab und verfährt dann wie I. 2. angegeben (Aug. Stromeyer a. a. O.).

b. *Von fast allen anderen Basen.*

Man zerlegt die Verbindungen durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Kalihydrat, filtrirt die gefällte Basis ab und bestimmt im Filtrat die Borsäure nach I. 2. War Magnesia zugegen, so kommt leicht etwas davon ins Filtrat. Beim Neutralisiren mit Flussäure scheidet sie sich als unlösliches Fluormagnesium ab, das man entweder gleich abfiltrirt oder später durch Behandeln des Borfluorkaliums mit siedendem Wasser, worin dieses löslich, jenes unlöslich ist, entfernt.

c. *Von den Metalloxyden der vierten, fünften und sechsten Gruppe.*

Man schlägt dieselben durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium, nieder und bestimmt sie nach oben angegebenen Methoden. Die Borsäure kann man häufig aus dem Verluste bestimmen. Soll sie direct bestimmt werden, so dampft man das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge und etwas salpetersaurem Kali ein, glüht den Rückstand und bestimmt darin die Borsäure nach I. 2. Ist das Metall aus saurer

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

oder neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, so lässt sich die Borsäure im Filtrat auch nach I. 1. bestimmen, nachdem man dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure vollständig von Schwefelwasserstoff befreit hat.

d. *Von allen feuerbeständigen Basen.*

Man wägt die borsaure Verbindung im fein gepulverten Zustande ab, bringt sie in eine geräumige Platinschale, übergiesst und digerirt sie mit einer genügenden Menge Fluorwasserstoffsäure, setzt darauf concentrirte reine Schwefelsäure allmählich tropfenweise zu, erwärmt anfangs gelinde, dann stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. — Bei dieser Operation entweicht die Borsäure als Fluorborgas ($BO_3 + 3\,FlH = BFl_3 + 3\,HO$). Der Rückstand enthält die Basen als schwefelsaure Salze. Man bestimmt dieselben und findet die Borsäure aus der Differenz. — Bei dieser Bestimmungsweise wird vorausgesetzt, dass die Verbindung durch Schwefelsäure zerlegbar sei.

§. 137.

3. Oxalsäure.

I. Bestimmung.

Die Oxalsäure fällt man entweder als *oxalsauren Kalk* und bestimmt diesen als *kohlensauren Kalk*, oder man ermittelt sie aus der Menge der Chamäleonlösung, welche man zu ihrer Ueberführung in Kohlensäure gebraucht. Auch aus der Quantität des durch sie reducirten Goldes oder der Menge Kohlensäure, welche sie bei Zutritt von 1 Aeq. Sauerstoff liefert, lässt sie sich bestimmen.

a. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk.*

Soll diese Bestimmung genaue Resultate liefern, so muss die Lösung neutral oder durch Essigsäure schwach sauer sein; auch darf sie Thonerde, Chromoxyd und Oxyde schwerer Metalle, namentlich Eisenoxyd und Kupferoxyd, nicht enthalten. Sind diese Bedingungen nicht gegeben, so müssen sie daher zunächst hergestellt werden. — Man fällt alsdann durch eine im mässigen Ueberschuss zugesetzte Lösung von essigsaurem Kalk. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man nach §. 103.

b. *Bestimmung mittelst Chamäleonlösung.*

Man stellt nach §. 112. 2. a. cc. (Seite 212) den Titre von Chamäleonlösung mit Oxalsäure fest, löst alsdann die auf ihren Kleesäuregehalt zu untersuchende Verbindung, die frei sein muss von allen sonstigen Körpern, welche auf Chamäleonlösung einwirken würden, in 400 bis

500 Theilen Wasser, beziehungsweise Säure und Wasser, setzt, wenn nöthig, noch eine weitere nicht zu geringe Menge Schwefelsäure oder Salzsäure zu, erwärmt auf etwa 60° C. und tröpfelt alsdann unter fleissigem Umrühren Chamäleonlösung ein, bis die Flüssigkeit eben roth erscheint (vergl. S. 212). Da man festgestellt hat, wieviel Oxalsäure man mit 100 CC. Chamäleonlösung oxydiren kann, so lehrt eine einfache Rechnung auch die Oxalsäuremenge kennen, welche den zuletzt verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung entspricht. — Resultate sehr genau (vergl. analytische Belege Nro. 66).

c. *Bestimmung aus dem reducirten Golde* (H. Rose).

α. In Verbindungen, welche sich in Wasser lösen. — Man setzt zu der Auflösung der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid und digerirt längere Zeit bei einer der Siedhitze nahen Temperatur bei Abschluss directen Sonnenlichtes. Das gefällte Gold sammelt man auf einem Filter, wäscht es aus, trocknet, glüht und wägt es. 1 Aeq. Gold (196,67) entspricht 3 Aeq. C_2O_3 ($3 \cdot 36 = 108$).

β. In Verbindungen, welche sich in Wasser nicht lösen. — Man löst in möglichst wenig Salzsäure, verdünnt in einem geräumigen, zuvor mit Natronlauge gereinigten Kolben mit sehr viel Wasser, setzt Goldlösung im Ueberschuss zu, kocht längere Zeit, lässt bei Abschluss des Sonnenlichtes absitzen und verfährt im Uebrigen nach *α.* —

d. *Bestimmung als Kohlensäure.*

α. Dieselbe kann man entweder nach der §. 175 zu beschreibenden Methode der organischen Elementaranalyse, oder auch

β. in der Weise vornehmen, dass man die Oxalsäure oder das oxalsaure Salz mit einer überschüssigen Menge fein gepulverten Braunsteins und dann mit Schwefelsäure zusammenbringt, und zwar in einem Apparate, der die sich entwickelnde Kohlensäure nur getrocknet entweichen lässt. Die Theorie dieses Verfahrens ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$C_2O_3 + MnO_2 + SO_3 = MnO, SO_3 + 2\,CO_2.$$

Für je 1 Aeq. Oxalsäure erhält man sonach 2 Aeq. Kohlensäure. — Was den Apparat und die Ausführung des Versuches betrifft, so verweise ich auf die im speciellen Theile zu besprechende Prüfung des Braunsteins. — Hier bemerke ich nur, dass, im Falle man mit freier Oxalsäure zu thun hat, dieselbe erst durch Zusatz von Ammon schwach übersättigt werden muss, sowie dass man der Theorie nach auf 9 Thle. wasserfreie Kleesäure 11 Thle. reines Mangansuperoxyd braucht. Da ein Ueberschuss des letzteren nichts schadet, so ist es leicht, die zuzusetzende Menge durch Schätzung zu bestimmen. Der Braunstein braucht nicht rein zu sein, nur darf er kein kohlensaures Salz enthalten. — Die Re-

sultate sind, wenn man den Versuch in einem so leichten Apparat vornimmt, dass die Wägungen auf einer feinen Wage gemacht werden können, in hohem Grade genau, und ebenso sehr als hierdurch empfiehlt sich diese Methode durch die Kürze der Zeit, die sie erfordert. — Statt des Braunsteins lässt sich auch chromsaures Kali anwenden (vergl. §. 130. c.).

II. Trennung der Oxalsäure von den Basen.

Bei der Analyse oxalsaurer Salze ist es wohl in allen Fällen am bequemsten, in einer Portion die Säure nach einer der in I. angegebenen Methoden, in einer anderen die Basis zu bestimmen, zumal letzteres gewöhnlich durch blosses Glühen an der Luft geschehen kann, wobei die Salze entweder Metall (z. B. das Silbersalz), reines Oxyd (z. B. das Bleisalz) oder kohlensaures Salz (die Salze der Alkalien und alkalischen Erden) hinterlassen.

Soll in einer Portion Säure und Basis bestimmt werden, so stehen folgende Methoden zu Gebote:

a. Man bestimmt die Oxalsäure nach I. c. und trennt im Filtrat das Gold von den vorhandenen Basen nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

b. In vielen löslichen Salzen kann die Oxalsäure nach I. a. bestimmt werden. Die Basen werden alsdann vom überschüssigen Kalksalze nach den Vorschriften des fünften Abschnittes getrennt.

c. Alle oxalsauren Salze, deren Basen durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt werden und im Ueberschusse derselben unlöslich sind, können durch Kochen mit überschüssiger kohlensaurer Kali- oder Natronlösung in Oxyd oder kohlensaures Salz einerseits, und oxalsaures Alkali andererseits zerlegt werden.

d. Alle Salze der vierten, fünften und sechsten Gruppe kann man durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzen.

§. 138.

4. Fluorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Fluorwasserstoffsäure wird, wenn man sie in freiem Zustande in wässeriger Lösung hat, am besten als *Fluorcalcium* bestimmt. Man setzt kohlensaures Natron in mässigem Ueberschusse zu, dann eine Auflösung von Chlorcalcium, so lange noch eine weitere Fällung bewirkt wird, lässt absitzen und wäscht den aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen glüht man denselben in einem Platintiegel (§. 53.), übergiesst ihn in einer Platin- oder auch Porzellanschale mit

Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden. Den aus Fluorcalcium und essigsaurem Kalk bestehenden Rückstand erhitzt man mit Wasser, filtrirt das Fluorcalcium ab, wäscht es aus, trocknet es, glüht nach §. 53 und wägt. — Behandelt man den aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag mit Essigsäure, ohne ihn zuvor geglüht zu haben, so lässt sich das Fluorcalcium nur schwierig auswaschen. — Die Anwesenheit von Salpetersäure oder Salzsäure in der wässerigen Lösung der Fluorwasserstoffsäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht (H. Rose).

II. Trennung des Fluors von den Metallen.

a. *In löslichen Fluorverbindungen.*

Reagiren die Lösungen derselben sauer, so fügt man kohlensaures Natron im Ueberschuss zu. Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so verfährt man nach I. und trennt im Filtrat die zu bestimmenden Basen von dem überschüssig zugesetzten Kalk, sowie von dem Natron nach den im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Entsteht dagegen durch kohlensaures Natron ein Niederschlag, so erhitzt man zum Kochen, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate das Fluor nach I., im Rückstande dagegen die Basis. Tritt der eben angegebene Fall ein, so hat man übrigens der Sicherheit halber zu untersuchen, ob der Rückstand auch wirklich frei von Fluor ist. Reagiren dagegen die Lösungen neutral, so versetzt man sie mit einer genügenden Menge von Chlorcalcium, erhitzt in einer Platin-, weniger gut in einer Porzellanschale zum Kochen, lässt absitzen, wäscht den Niederschlag von Fluorcalcium durch Decantation mittelst siedenden Wassers aus, bringt den völlig ausgewaschenen aufs Filter, trocknet, glüht und wägt ihn. — Die Basen finden sich im Filtrat und sind von dem überschüssig zugesetzten Kalksalze zu trennen. — Dass die Basen in besonderen Portionen auch nach b. bestimmt werden können, ergiebt sich von selbst.

b. *In unlöslichen Fluorverbindungen.*

α. In wasserfreien.

Man erwärmt die gewogene Substanz im fein gepulverten Zustande mit reiner concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und glüht zuletzt, bis alle freie Schwefelsäure entwichen ist. Aus dem rückbleibenden schwefelsauren Salze berechnet man das Metall und findet so durch Verlust das Fluor. Hat man mit Metallen zu thun, deren schwefelsaures Salz beim Glühen Schwefelsäure verliert, oder enthält der Rückstand mehrere Metalle, so muss derselbe weiter analysirt werden, ehe man obige Rechnung anstellen kann.

β. In wasserhaltigen.

aa. *Eine Probe der Verbindung giebt, in einem Röhrchen erhitzt, einen Wasserbeschlag, der Lackmus nicht röthet.* Man bestimmt alsdann durch Glühen zuerst das Wasser, sodann nach II. b. α. Fluor und Metall.

bb. *Eine Probe der Verbindung liefert beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser.* Man bestimmt zuerst nach II. b. α. durch Behandeln mit Schwefelsäure Wasser + Fluor einerseits, das Metall andererseits. — Eine neue gewogene Portion mengt man sodann mit einem Ueberschuss (etwa 6 Thln.) frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, bedeckt die Mengung mit einer Schicht Bleioxyd, wägt das Retörtchen, treibt durch allmählich bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen das (jetzt von Flussäure freie) Wasser aus und bestimmt sein Gewicht aus dem Verlust. Man kennt durch die erste Bestimmung Wasser + Fluor, man kennt durch die zweite das Wasser allein, die Differenz ist somit das Fluor.

Von einer weiteren Methode der Fluorbestimmung werden wir im fünften Abschnitte bei der Trennung des Fluors von Kieselsäure zu sprechen haben.

Vierte Abtheilung
der ersten Gruppe der Säuren.

Kohlensäure, Kieselsäure.

§. 139.

1. Kohlensäure.

I. Bestimmung.

a. *In einem Gemenge von Gasen.*

Man misst die Gase in einer graduirten Röhre über Quecksilber genau ab, schiebt dann eine Kugel von Kalihydrat, welche man mit Hülfe einer Pistolenkugelform an einen Platindraht gegossen hat, im befeuchteten Zustande ein, lässt 24 Stunden oder überhaupt so lange darin, bis keine Verminderung des Gasvolumens mehr erfolgt, zieht dann die Kugel heraus und misst den Gasrückstand. Die Kohlensäure ergiebt sich aus der Differenz, vorausgesetzt, dass neben der Kohlensäure kein sonstiges durch Kali absorbirbares Gas vorhanden gewesen ist (vergleiche auch §. 13 bis 16).

b. *In wässeriger Lösung.*

α. Man versetzt Chlorbaryumlösung oder Chlorcalciumlösung*) mit überschüssiger Ammonflüssigkeit, erhitzt die Mischung zum Kochen, lässt

*) Erstere ist vorzuziehen, wenn man später nach aa., letztere wenn man nach bb. verfahren will.

sie absitzen und filtrirt sie alsdann. Von dieser Lösung bringt man etwa 50 CC. in eine etwa 300 CC. fassende Kochflasche mit gut verkorkbarer Mündung. Solcher Flaschen bereitet man mehrere vor. — Es handelt sich jetzt darum, bestimmte Mengen Kohlensäurelösung ohne Gasverlust in die Gefässe zu bringen.

Hat man das Wasser in einem Kruge, oder fliesst es aus einem Rohre aus, so wägt man die die ammoniakalische Chlorbaryumlösung enthaltenden Flaschen sammt ihren Stopfen einzeln, lässt alsdann in jede vorsichtig Wasser einfliessen (bei Krügen — nach Abkühlung auf etwa 4°C. — mittelst eines Hebers*) bis die Flasche fast voll ist, verstopft sofort, wägt jetzt wieder und erfährt so die Menge des Wassers, welche in einer jeden Flasche enthalten ist; oder, man misst die 50 CC. der ammoniakalischen Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung genau ab, füllt dann das Wasser ein, wie angegeben, bezeichnet seinen Stand mittelst des Diamantes oder auch eines Papierstreifens, misst den Inhalt des Kolbens bis an die Marke später aus, zieht die 50 CC. davon ab und erfährt so das Volumen des kohlensauren Wassers.

Lässt sich dagegen das kohlensaure Wasser dadurch in einen Stechheber (oder eine grosse Pipette) bringen, dass man diesen in die Quelle einsenkt, so dass das Wasser von unten eindringt, so ist es weit bequemer, sein Volumen mit Hülfe eines solchen zu bestimmen. Man fülle den Stechheber nicht bis ganz oben, sondern bis an eine etwas unter der oberen Mündung befindliche Marke. Nachdem man ihn ganz gefüllt aus der Quelle genommen hat, wischt man ihn aussen rasch ab, lässt Wasser ausfliessen, bis der Stand desselben der Marke entspricht und entleert dann den Inhalt des Stechhebers in eine der nach Angabe vorbereiteten Flaschen, welche sogleich zu verstopfen ist. In gleicher Weise füllt man auch die anderen Flaschen. Ist das Wasservolumen noch nicht bekannt, welches der bis zur Marke gefüllte Stechheber ausfliessen lässt, so muss es durch Entleeren in einen Messcylinder später bestimmt werden. Beim Einfliessen des kohlensauren Wassers in die ammoniakalische Lösung trübt sich letztere in der Regel sofort, aber erst nach längerem Stehen auf dem Wasserbade oder nach wirklichem Aufkochen scheidet sich alle Kohlensäure in Form von kohlensaurem Baryt oder Kalk aus**). Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man den Niederschlag bei Luftabschluss absitzen und verfährt alsdann nach einer der folgenden Methoden.

aa. *Gewichtsanalytische Bestimmungsweise.*

Man giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch durch ein dem Luftzutritt möglichst abzuschliessendes Filter ab, füllt das

*) Giesst man aus dem Kruge direct in die Flasche, so kommt sehr leicht ausser dem kohlensauren Wasser auch noch kohlensaures Gas in letztere.

**) Man erklärt diese Erscheinung bekanntlich in der Art, dass man annimmt, Kohlensäure und Ammoniak bildeten beim Zusammenkommen zunächst carbaminsaures Ammon, $CO_2 + 2NH_3 = C\left\{\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right., NH_4O$.

Glas mit warmem Wasser, verstopft, schüttelt auf, lässt wieder absitzen, giesst aufs Neue ab, wiederholt dieses Auswaschen durch Decantation noch einmal, bringt sodann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser mit Silberlösung klar bleibt, trocknet ihn, glüht gelinde und wägt (101. 2. a.). Aus der Menge des kohlensauren Baryts ergiebt sich die der Kohlensäure, vorausgesetzt, dass in der Lösung von durch Ammon und Chlorbaryum fällbaren Substanzen nur Kohlensäure enthalten gewesen ist. War letzteres nicht der Fall, enthält somit der kohlensaure Baryt kohlensauren Kalk, phosphorsauren Baryt, Eisenoxyd oder dergl., so bestimmt man in dem gelinde geglühten, aber nicht gewogenen Niederschlage die Kohlensäure nach II. d. Das vom Niederschlage so viel wie möglich getrennte Filter verbrennt man am besten zu Asche und fügt diese dem Niederschlage bei. Ist dessen Menge sehr bedeutend, so wägt man ihn besser erst im Ganzen und bestimmt dann die Kohlensäure in einem abgewogenen Theil des gleichförmig gemengten Pulvers.

Sollten aus dem Glase die letzten Theilchen des Niederschlages mechanisch nicht zu entfernen sein, so löst man sie — nachdem das Glas völlig ausgewaschen — in ein wenig verdünnter Salzsäure, fällt mit kohlensaurem Natron und filtrirt den entstandenen geringen Niederschlag auf einem kleinen besonderen Filterchen ab, welches dann mit dem anderen grösseren zu verbrennen ist.

bb. *Maassanalytische Bestimmungsweise.*

Man filtrirt ab wie in aa., doch braucht man den Niederschlag nicht ganz aufs Filter zu bringen, es können vielmehr die in der Flasche haftenden Theile in dieser durch Decantation ausgewaschen werden. Man stellt nun den das Filter enthaltenden Trichter auf die Flasche, in welcher der Niederschlag zuerst enthalten war, durchbohrt die Spitze des Filters und spritzt den wohl ausgewaschenen Niederschlag in die Flasche. Das Filter trocknet man, äschert es ein und bringt die Asche zum Niederschlage. Jetzt fügt man etwas Lackmustinctur hinzu und lässt dann aus einer Quetschhahnbürette Normal- (oder nach Umständen Zehntel-Normal-) Salpetersäure oder Salzsäure zufliessen, bis die Flüssigkeit deutlich roth geworden, treibt die Kohlensäure durch Erhitzen aus und setzt dann titrirte Natronlauge zu bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nachdem die Cubikcentimeter der Säure und des Natrons notirt sind, lässt man wieder etwa 1CC. Säure zufliessen, erhitzt zum Kochen und setzt neuerdings Natronlauge zu bis blau. Dies kann man mehrmals wiederholen. Zieht man das der zugesetzten Natronlauge entsprechende Säurevolumen von dem überhaupt zugesetzten Säurevolumen bei jedem einzelnen Versuche ab, so erfährt man die Säuremenge, welche aus dem kohlensauren Baryt die Kohlensäure ausgetrieben hat und letzterer äquivalent ist. Die Einzelnheiten dieses rasch ausführbaren und dabei recht genauen Verfahrens siehe §. 223. Da sich zuweilen der Lackmusfarbstoff mit aus dem Nieder-

schlage ausgeschiedener Kieselsäure niederschlägt, so ist man öfters genöthigt, nochmals etwas Lackmustinctur zuzufügen. Sollte man auch hierdurch nicht sicher zum Ziele kommen, so setzt man Natronlauge zu, bis die Endreaction fast erreicht ist, liest deren Stand in der Bürette ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt, nimmt die Hälfte des ganzen Volumens von dem klaren Filtrat, fügt ganz vorsichtig Natronlauge zu bis blau, verdoppelt die Menge der hierzu erforderlichen und zählt sie der zuerst verbrauchten zu.

β. Kommt es nicht darauf an, wissenschaftlich genaue Resultate zu erlangen, handelt es sich vielmehr nur darum, den Gehalt von Gewässern an freier Kohlensäure annäherungsweise und vergleichend zu bestimmen, so kann man sich der von R. Kersting*) vorgeschlagenen Methode bedienen. Sie beruht darauf, dass Lackmustinctur durch freie Kohlensäure, nicht aber durch doppelt kohlensaures Natron, violett gefärbt wird. Setzt man daher zu einer Auflösung von kohlensaurem Natron, welche durch Lackmus blau ist, vorsichtig verdünnte Schwefelsäure, so tritt die Violettfärbung dann ein, wenn in der Flüssigkeit NaO, SO_3 und $NaO, 2CO_2$ entstanden ist, und eben ein Tropfen Schwefelsäure, welcher etwas Kohlensäure frei macht, mehr hinzukommt. Man bedarf zu ihrer Ausführung: a) einer verdünnten Schwefelsäure, von welcher 1 CC. 10 Milligrm. SO_3, entsprechend 11 Milligrm. Kohlensäure, enthält (eine solche erhält man durch Vermischen von 1 Vol. Normalschwefelsäure (§. 215.) mit 3 Vol. Wasser); b) einer concentrirten Natronlauge, welche — wie dies ohnehin gewöhnlich der Fall ist — etwas Kohlensäure enthält.

aa. Man setzt zu etwa 450 CC. reinen Wassers $1^1/_2$ CC. Lackmustinctur (aus gleichen Raumtheilen Lackmus und Wasser durch kalte Digestion bereitet), fügt genau 5 CC. der Natronlauge hinzu, verdünnt mit Wasser zu 500 CC., nimmt dreimal Proben von je 100 CC. mit der Pipette heraus, bringt sie in auf weisser Unterlage stehende Bechergläser und fügt zu jeder vorsichtig so viel von der titrirten Schwefelsäure, bis die Farbe deutlich violett erscheint. Die Arbeit muss am Tage und bei guter Beleuchtung vorgenommen werden, auch muss man gegen Ende nach jedem Säurezusatz 1 bis 2 Minuten warten, da die Farbenveränderung sich erst nach dieser Zeit vollendet hat. Die zweite und dritte Probe macht man mit grösserer Genauigkeit als die erste. — Die zu der genauesten verbrauchte Säuremenge, multiplicirt mit 5, notirt man als die 5 CC. Natronlauge entsprechende.

bb. Man bringt zu dem entweder bereits abgemessenen oder später abzumessenden Quantum kohlensauren Wassers (und zwar zu etwa 450 bis 500 CC.) 5 CC. der Natronlauge**), mischt, nimmt von der

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 112.

**) Befindet sich das Wasser in einem Kruge oder einer Flasche, so kühlt man auf etwa + 4° C. ab, nimmt dann den Stopfen und ein wenig Wasser heraus

durch ausgeschiedene kohlensaure alkalische Erden in der Regel trüben Mischung dreimal je 100 CC. heraus, setzt zu jeder Portion 4 Tropfen Lackmustinctur und lässt dann mit Vorsicht und unter Umrühren Schwefelsäure einfliessen bis zur Violettfärbung. Nach Vollendung der ersten Probe macht man die beiden anderen mit grösserer Sorgfalt. — Bestimmt man jetzt noch die Menge des zugesetzten kohlensauren Wassers, so sind alle Factoren zu der vorzunehmenden einfachen Rechnung gegeben.

Gesetzt, die Menge des genommenen Mineralwassers habe 455 CC. betragen und sei mit 5 CC. Natronlauge versetzt worden. 100 CC. der Mischung erforderten 6 CC. Schwefelsäure, die 460 CC. hätten also erfordert 27,5 CC. — 5 CC. Natronlauge erforderten aber an und für sich 90,6 CC. — In 455 CC. des kohlensauren Wassers war somit soviel freie Kohlensäure enthalten, als 90,6 — 27,6 = 63 CC. Schwefelsäure entspricht, d. h. 63 $\times$ 0,011 = 0,693 Grm.; denn für je 2 Aeq. Kohlensäure, welche zuletzt im Zustande doppelt kohlensauren Natrons in der Flüssigkeit sind, braucht man 1 Aeq. Schwefelsäure weniger, und 1 Aeq. SO_3 = 40 entspricht somit 2 Aeq. CO_2 = 44, oder 10 Milligramme SO_3 (d. i. der Gehalt eines Cubikcentimeters) entsprechen 11 Milligrammen CO_2.

Diese Methode liefert nur einem geübten Auge übereinstimmende Resultate, hat daher mehr subjectiven als objectiven Werth und darf meines Erachtens zu Bestimmungen nicht gebraucht werden, welche zur Veröffentlichung bestimmt sind.

II. Trennung der Kohlensäure von den Basen und Bestimmung derselben in Salzen.

a. *Trennung von Alkalien.*

aa. Enthalten die Salze sicher 1 Aeq. Kohlensäure auf 1 Aeq. Basis und ist kein weiteres alkalisch reagirendes Salz zugegen, so bestimmt man am bequemsten die Menge der Basis alkalimetrisch (§§. 219. 220) und bringt für je 1 Aeq. derselben 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung.

bb. Enthalten die Salze mehr Kohlensäure als 1 Aeq. auf 1 Aeq., so versetzt man die Lösung der abgewogenen Menge mit einer aufgekochten und filtrirten Mischung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon und verfährt genau nach I. b. α.

cc. Enthalten die Salze weniger Kohlensäure als 1 Aeq. auf 1 Aeq., so vermischt man die verdünnte Lösung der abgewogenen Menge

---

und lässt sofort die Natronlauge einfliessen. Reichen 5 CC. nicht hin, um das Wasser alkalisch zu machen, so nimmt man 10 CC.

mit überschüssiger reiner und neutraler Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung, erhitzt, lässt absitzen und verfährt mit dem ausgewaschenen Niederschlage nach I. b. α. aa. oder bb.

b. *Von den alkalischen Erden.*

Sind die Verbindungen neutral und enthalten sie keine andere Säure, welche mit Alkalien alkalisch reagirende Salze bildet, so kann man in denselben die Basis auf alkalimetrischem Wege (§. 223) bestimmen und bringt dann für 1 Aeq. derselben 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung.

c. *Von Basen, welche beim Glühen ihre Kohlensäure leicht und vollständig verlieren.*

Z. B. kohlensaures Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer-Oxyd, kohlensaure Magnesia etc.

α. Von wasserfreien.

Man erhitzt die abgewogene Substanz in einem Platintiegel (bei Cadmium- und Bleioxyd in einem Porzellantiegel) zum Glühen und setzt dasselbe fort, bis der Rückstand constantes Gewicht zeigt. Man erhält begreiflicher Weise sehr genaue Resultate. — Bei Substanzen, welche an der Luft erhitzt Sauerstoff aufnehmen, nimmt man das Erhitzen in einer Kugelröhre vor, durch welche trockene Kohlensäure geleitet wird. — Die Kohlensäure ergiebt sich aus dem Verlust.

β. Von wasserhaltigen.

Man glüht die Substanz in einer Kugelröhre, durch welche man wohl getrocknete Luft oder — sofern oxydable Substanzen vorhanden sind — Kohlensäure leitet und die man mittelst eines gut schliessenden getrockneten Korkes mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung setzt. — Während des Glühens erhält man das hintere Ende der Kugelröhre mittelst einer kleinen Lampe so heiss, dass sich daselbst Wasser nicht verdichten kann, hütet sich aber wohl, den Kork zu verbrennen. — Der Gewichtsverlust der Röhre giebt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser an; somit ist die Differenz gleich der Kohlensäure. Statt des Kugelrohres kann man auch eine etwas weitere Glasröhre nehmen und die Substanz in einem Schiffchen, welches vorher und nachher gewogen wird, in die Röhre schieben.

d. *Von allen Basen ohne Ausnahme, wenn die Verbindungen wasserfrei sind.*

Man wägt die kohlensaure Verbindung in einem Platintiegel ab, setzt etwa die vierfache Menge geschmolzenen Boraxglases (§. 64. 6.) zu, welches man direct vor dem Abwägen nochmals erhitzt hat, wägt, erhitzt bei allmählich gesteigerter Hitze zum starken Glühen und erhält darin, bis der Inhalt des Tiegels ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wägt

man. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Resultate sehr genau. (Schaffgotsch).

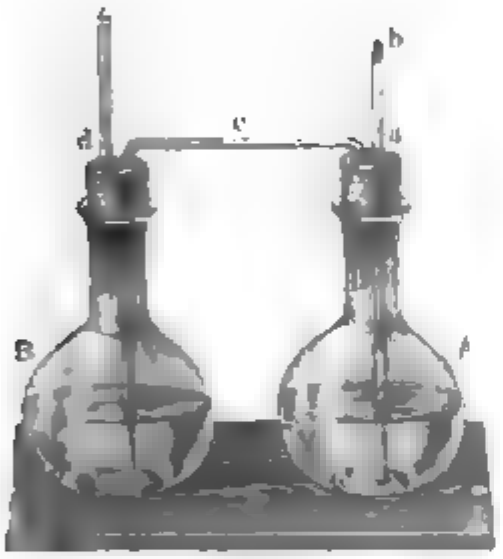
e. *Von allen Basen ohne Ausnahme, die Verbindungen mögen wasserfrei sein oder nicht.*

α. Bestimmung aus dem Gewichtsverluste.

aa. *Wenn die Basen, an welche die Kohlensäure gebunden ist, mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden.*

Man bedient sich alsdann zweckmässig des in Fig. 66 abgebildeten Apparates, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich ist. Die Grösse der Kölbchen richtet man nach der Tragkraft der zu Gebote stehenden Wage ein. Die Röhre *a* ist an ihrem Ende *b* durch ein Wachskügelchen oder durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen. Ihr anderes Ende, sowie die Enden der Röhren *c* und *d* sind offen. Das Kölbchen *B* ist mit concentrirter Schwefelsäure fast zur Hälfte angefüllt. Die Glasröhren müssen in den Korkstopfen und diese in den Kölbchen völlig luftdicht schliessen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu $^1/_2$ mit Wasser an, drückt den Kork ein und bringt den Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Kautschukschlauches aus *d* ein paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliesst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dass ein Theil der Schwefelsäure nach *A* herüberfliesst. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwickelung nachlässt, veranlasst man durch Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfliessen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine grössere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, so dass dessen Inhalt sich sehr stark erhitzt, öffnet, wenn keine Gasblase mehr kommt, den Verschluss auf *a*, und saugt an *d* so lange,

Fig. 66.



bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt *). Nach dem Erkalten bringt man den Apparat wieder auf die Wage und stellt durch zu demselben gelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Ihre Summe ist gleich der Menge der in der Substanz enthalten gewesenen Kohlensäure.

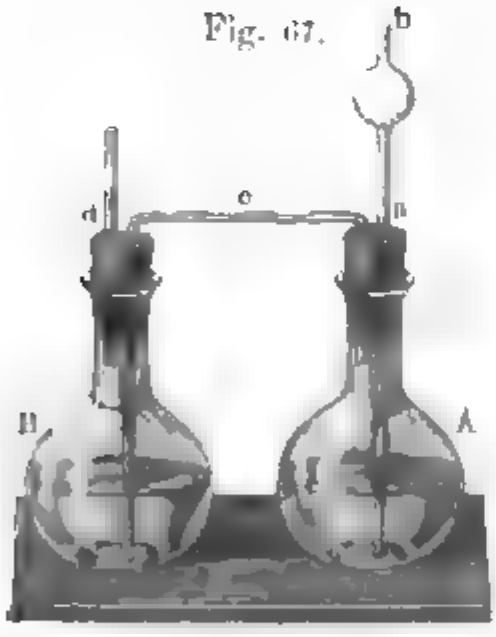
Nimmt man die Kölbchen *A* und *B* hinlänglich klein, so lässt sich der Apparat so herstellen, dass er sammt der Füllung nicht mehr als etwa 70 Gramm wiegt und somit auch auf feinen analytischen Wagen abgewogen werden kann. — Die mit diesem — von Will und mir zuerst angegebenen — Apparate zu erhaltenden Resultate sind, wenn die Menge der vorhandenen Kohlensäure nicht allzu gering ist, recht genau. Ich habe mich bis jetzt nicht überzeugen können, dass eine der vielen in Vorschlag gekommenen Abänderungen des Apparates wesentliche Vortheile darböte.

Wie man zu verfahren habe, wenn dem kohlensauren Salze ein Schwefelmetall oder ein Chlormetall beigemengt ist, wird im fünften Abschnitte besprochen werden.

bb. *Wenn die Basen mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden.*

Man kann in dem Falle die Methode aa. nicht gut anwenden, weil das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz, z. B. Gyps, die noch nicht zerlegte Portion der kohlensauren Verbindung theilweise vor der Zerlegung schützt; man ändert daher den Apparat so ab, wie ihn Fig. 67 darstellt.

Fig. 67.



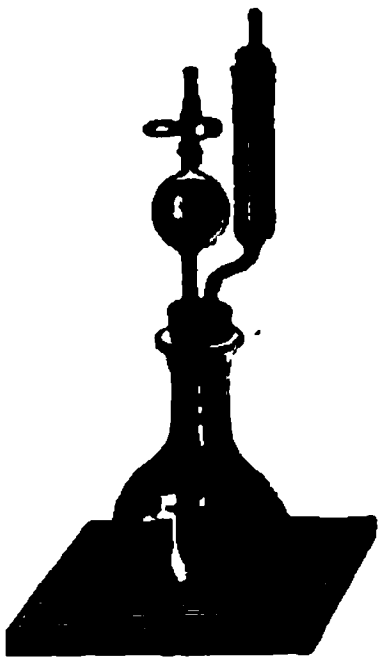
Die Veränderung betrifft einzig und allein die Röhre *ab*, welche oben, wie die Figur zeigt, eine eingelöthete Glaskugel enthält und unten in eine feine Spitze ausgezogen ist

Das Verfahren ist folgendes: In *A* bringt man die abgewogene Substanz nebst Wasser. Die Kugelröhre *ab* enthält verdünnte Salpetersäure, und zwar mehr als das kohlensaure Salz zur Zersetzung bedarf; sie wird durch ein bei *b* aufgedrücktes, gut geknetetes Wachskügelchen oder ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem eingesteckten Glasstäbchen am Herausfliessen aus der engen Oeffnung gehindert. Die Spitze der Röhre *a* taucht nicht in das Wasser in *A*. — Nachdem der Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht gesetzt ist, dreht man die Röhre *a* vorsichtig herab, so dass die Spitze fast auf den Boden von *A* kommt, lässt alsdann durch momentanes Oeffnen des Wachstöpfchens oder Herausziehen des Glasstäbchens ein wenig Salpetersäure ausfliessen

*) Bei genauen Versuchen ist es zweckmässig, die Röhre *a* während des Durchsaugens bei *b* mit einem Chlorcalciumrohre zu verbinden.

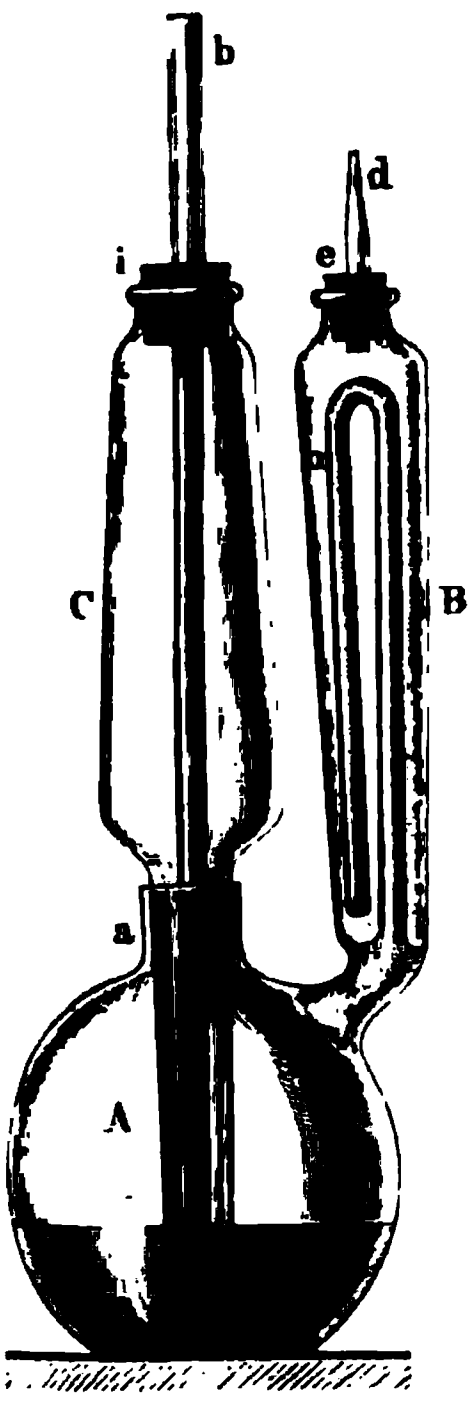
und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zersetzt ist. Man erhitzt nunmehr *A* auf 80 bis 90° C., öffnet den Verschluss bei *b*, saugt die Kohlensäure aus dem Apparate, wie in aa. angegeben, und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtsabnahme.

Fig. 68.



Man sieht auf den ersten Blick, dass man dem Apparate auch eine andere Einrichtung geben kann, dass man z. B. statt mit dem Kölbchen *B* die Röhre *c* mit einem Chlorcalciumrohre oder einer Röhre, die mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein oder Asbest gefüllt ist, versehen kann, — dass man ferner die zur Zersetzung bestimmte Substanz in einem anfangs aufrecht stehenden oder an einem eingeklemmten Faden hängenden, nach dem Tariren umzuwerfenden oder einzusenkenden Röhrchen in die im Kölbchen befindliche verdünnte Säure bringen kann, — dass man den Verschluss der Röhre *a* durch einen bei *b* anzubringenden kleinen Quetschhahn bewerkstelligen kann u. s. w. Diese Modificationen ändern, sofern sie mit Ueberlegung vorgenommen werden, die Resultate wenig oder nicht. Einen so von Fr. Mohr modificirten Apparat zeigt Fig. 68.

Fig. 69.



Von den verkäuflichen und künstlicheren, aber auch leichteren Apparaten erwähne ich noch den Geissler'schen*), Fig. 69. Derselbe besteht aus zwei Theilen, *AB* und *C*. — *C* ist bei *a* in *A* eingeschmirgelt, so dass er luftdicht schliesst und doch, zum Behufe der Füllung und Entleerung von *A*, leicht abgenommen werden kann. In *C* befindet sich ein oben und unten offenes Glasrohr *bc*, welches bei *c* in *C* wasserdicht eingeschliffen ist und durch den verschiebbaren Kork *i* in der richtigen Lage erhalten wird. Die übrige Einrichtung des Apparates ersieht man aus der Zeichnung. Der Kork *e* muss luftdicht schliessen, ebenso die Röhre *d* in dem Korke. Die zur Zersetzung bestimmte abgewegene Substanz bringt man in *A*, fügt Wasser zu bis zu dem angedeuteten Stande, und bewegt die Substanz durch Schütteln zur Seite. Man füllt jetzt *C* mit verdünnter Salpetersäure mittelst einer Pipette fast voll, nachdem man zuvor *i* hinaufgedreht hat, ohne *b* zu heben, dreht den Kork wieder

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 35.

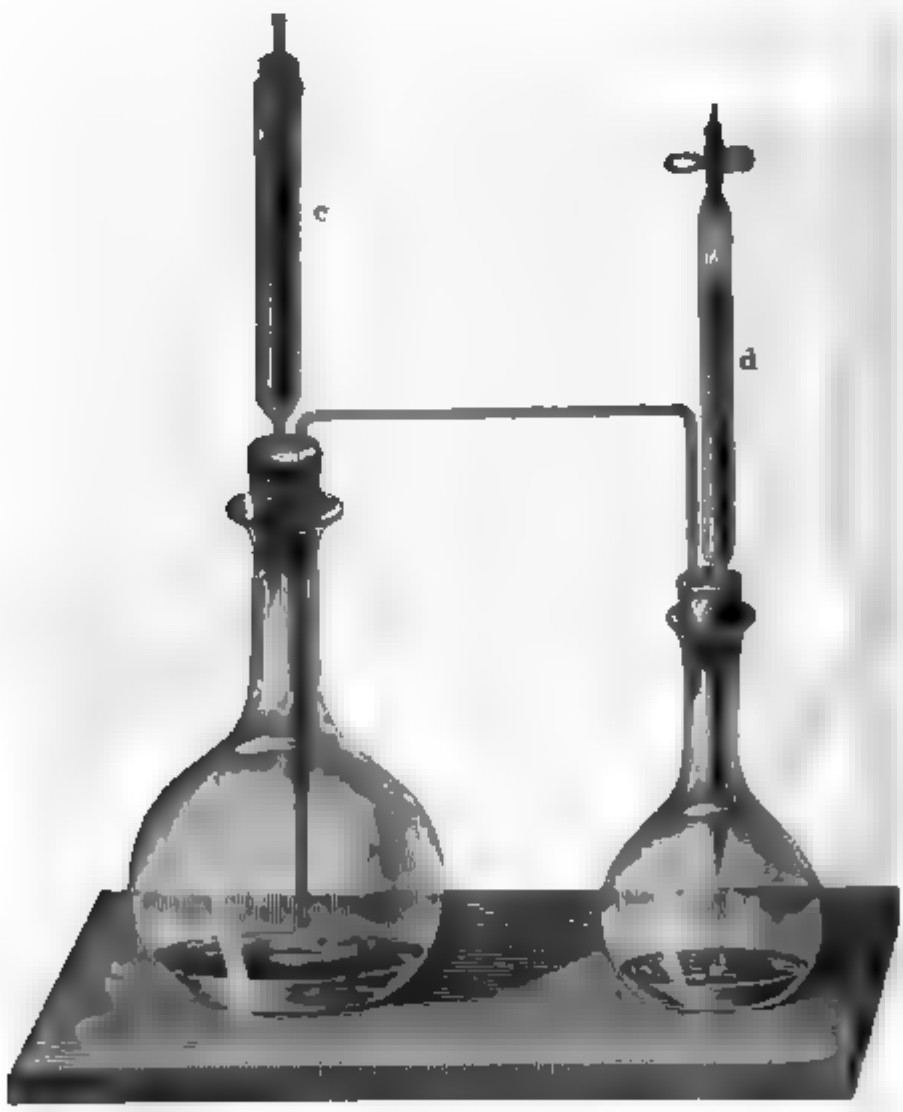
herab, setzt *C* in *A* ein, füllt *B* mit concentrirter Schwefelsäure stark zur Hälfte und verschliesst *b* oben mit einem kleinen Wachskügelchen oder einem Stückchen Kautschukschlauch mit eingestecktem Glasstäbchen. Nach dem Wägen vollbringt man die Zersetzung, indem man *b* etwas lüftet und so Säure aus *C* in *A* fliessen lässt. Die Kohlensäure entweicht durch *h* in die Schwefelsäure und verlässt, durch diese getrocknet, bei *d* den Apparat. Wenn die Zersetzung beendigt ist, erhitzt man *A* gelinde, öffnet den Verschluss bei *b* und saugt bei *d* mittelst eines kleinen Schlauches die Kohlensäure aus. Nach dem Erkalten wägt man*).

β. Bestimmung durch Uebertragung der ausgetriebenen Kohlensäure an Kalk oder Baryt.

Man treibt die Kohlensäure durch eine stärkere Säure aus, lässt sie von einer Mischung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum und Ammon oder auch nur von Ammon (in welchem Falle man später Chlorcalcium oder Chlorbaryum zusetzt) absorbiren und bestimmt die Kohlensäure alsdann nach I. b.

Zum Austreiben und zur Absorption der Kohlensäure kann man sich sehr verschiedenartig gestalteter Apparate bedienen und der Scharf-

Fig. 70.



*) *Kohlensäureapparate*, welche denselben Zweck auf etwas abgeänderte Weise er-

sinn hat hier wieder ein weites Feld. Ganz zweckmässig ist der von Fr. Mohr empfohlene, welchen Fig. 70 darstellt.

b enthält die abgewogene Substanz, etwas Wasser und ein wenig Lackmustinctur, *d* Salzsäure, *a* wird durch die mit groben Glassplittern gefüllte Röhre *c* mit ganz kohlensäurefreiem Ammon *) zu etwa $^1/_8$ angefüllt. Die Schenkelröhre taucht nicht in die Ammonflüssigkeit. Nachdem Alles vorgerichtet und man von dem vollkommenen Schluss des Apparates überzeugt ist, lässt man durch Oeffnen des Quetschhahnes aus *d* Säure in *b* tröpfeln, bis die Flüssigkeit stark roth geworden, erhitzt den Inhalt von *b* zum Kochen, nimmt dann die Lampe weg, damit sich *b* wieder mit Luft füllt, erhitzt wieder zum Kochen und wiederholt dies mehrmals. Hierdurch werden alle Reste von Kohlensäure aus *b* nach *a* getrieben. Es ist zweckmässig, während der Operation das in *a* enthaltene Ammon etwas zu erwärmen, damit sich der leere Raum mit Ammoniakgas fülle. Nachdem Alles erkaltet ist, nimmt man *b* und den durchbohrten Stopfen von *c* weg, spült die Glassplitter mit ausgekochtem destillirtem Wasser in *a* vollständig ab, ebenso später den Theil der Schenkelröhre, der in *a* gereicht hat. Man giesst jetzt Chlorcalciumlösung in genügender Menge zu der in a. enthaltenen Flüssigkeit, erhitzt zum Kochen, filtrirt und verfährt dann nach I. b. α. bb. (S. 311). Die Resultate, welche Fr. Mohr nach dieser Methode erlangt hat, sind sehr genau.

§. 140.

2. Kieselsäure.

I. Bestimmung.

Die directe Bestimmung der Kieselsäure geschieht immer auf eine und dieselbe Weise, indem man die lösliche Modification durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche Modification überführt und diese, nach Entfernung aller fremden Stoffe, glüht und wägt.

Ich mache gleich hier darauf aufmerksam, dass die gewogene Kieselsäure stets auf ihre Reinheit geprüft werden muss, wenn man sich gegen Irrthümer sicher stellen will. Die Methoden, nach

---

reichen, sind von H. Rose, Fritzsche, Rogers (siehe H. Rose's Handbuch der analyt. Chem. II. 806 u. f.), Vohl, (Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 247), M. Schaffner (Annal. d. Chem. u Pharm. 82. 335), Werther (Modification des oben beschriebenen Geissler'schen Apparates, Journ. f. prakt. Chem. 61. 99), J. D. Smith (Chem. Gaz. 1855. 201), A. Mayer (Journ. f. prakt. Chem. 67. 63), Th. Simmler (Journ. f. prakt. Chem. 71. 158), Al. Bauer, (Briefl. Mittheilung) und Anderen beschrieben worden.

*) Das Ammon muss, wenn man es mit Chlorcalcium versetzt und zum Kochen erhitzt, klar bleiben.

welchen die Prüfung am besten vorgenommen wird, sollen an den betreffenden Stellen dieses Paragraphen mitgetheilt werden.

Hätte man freie Kieselsäure als Hydrat in einer von anderweitigen fixen Körpern freien wässerigen oder sauren Lösung, so würde man diese nur in einer Platinschale zu verdampfen und den Rückstand nach dem Glühen zu wägen haben.

II. Trennung der Kieselsäure von den Basen.

a. *In allen Verbindungen, die durch Salzsäure oder Salpetersäure zerlegt werden.*

Hierhin gehören sowohl die in Wasser löslichen Silicate, als auch viele in Wasser unlösliche, z. B. fast alle Zeolithe.

Man übergiesst die höchst fein gepulverte Verbindung, nachdem man sie bei 100°C. (nicht bei höherer Temperatur) getrocknet hat, in einer Schale von Platin oder ächtem Porzellan (bei Silicaten, bei deren Auflösung sich Chlor entwickeln könnte, ist Platin zu vermeiden) mit wenig Wasser und rührt das Pulver damit zu einem gleichförmigen Brei an, fügt dann mässig concentrirte Salzsäure oder (falls die Substanz Blei oder Silber enthält) Salpetersäure zu und digerirt bei sehr gelinder Wärme unter stetem Umrühren bis zur völligen Zersetzung der Substanz, das ist, bis man beim Umrühren mit dem rund geschmolzenen Glasstabe kein sandiges Pulver mehr fühlt und kein knirschendes Geräusch mehr wahrnimmt.

Die hierher gehörigen Silicate verhalten sich bei dieser Behandlung nicht alle gleich, sondern sie zeigen einige Verschiedenheiten; so schwellen die meisten zu einer gallertartigen Masse auf, während sich bei anderen die Kieselsäure als leichter, pulveriger Niederschlag abscheidet; so werden manche sehr leicht und schnell, andere erst bei längerer Digestion zerlegt.

Nach geschehener Zersetzung verdampft man das Ganze im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand unter häufigem Umrühren, bis alle Klümpchen zertheilt und auch innen völlig trocken geworden sind, und bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Das Trocknen geschieht am sichersten bloss im Wasserbade; will man — um das Trockenwerden zu beschleunigen — etwas stärker erhitzen, so bedient man sich am besten eines Luftbades, welches man einfach herstellt, indem man die Schale mit der Substanz mittelst eines Drahtgehänges so in eine etwas grössere Silber- oder Eisenschale hängt, dass zwischen den Schalen überall ein geringer, gleich weiter Zwischenraum bleibt. Ein Erhitzen direct über der Lampe ist nicht anzurathen, weil an den am stärksten erhitzten Stellen die Kieselsäure leicht wieder mit den abgeschiedenen Basen zu Verbindungen sich vereinigt, welche durch Salzsäure nicht oder nur unvollständig zersetzt werden.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse gleichförmig mit

Salzsäure, so dass sie halbflüssig erscheint, lässt eine halbe Stunde stehen ohne zu erwärmen, verdünnt sodann mit heissem Wasser, rührt um, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, rührt die Kieselsäure wieder mit heissem Wasser an, decantirt nochmals, wiederholt dies ein drittes Mal und bringt nun auch den Niederschlag aufs Filter, wäscht denselben mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet ihn gut und glüht, zuletzt möglichst stark, nach §. 52 oder 53. — Eigenschaften des Rückstandes §. 93. 9. — Die Resultate sind genau. Die Basen, welche man als Chlorverbindungen im Filtrat hat, bestimmt man nach oben angegebenen Methoden. — Weicht man von dem bezeichneten Verfahren ab, bringt man z. B. die Masse nur fast, aber nicht völlig zur Trockne, so hat man Verlust, indem in solchem Falle ein nicht unbeträchtlicher Theil der Kieselsäure in die Auflösung übergeht, während bei Befolgung des beschriebenen Verfahrens nur Spuren aufgelöst werden, welche jedoch bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden dürfen, sondern von den aus der Lösung gefällten Basen zu scheiden sind. Es geschieht dies leicht, indem man sie nach dem Glühen und Wägen in Salzsäure oder Schwefelsäure durch längeres Digeriren in der Hitze löst, wobei die Kieselsäurespuren zurückbleiben. — Trocknet man die Kieselsäure vor dem Glühen nicht vollkommen, so hat man ebenfalls leicht Verlust, indem der bei raschem Erhitzen entweichende Wasserdampf Theilchen der leichten und lockeren Kieselerde wegführt.

Die Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit (welche namentlich dann ganz unerlässlich ist, wenn sich die Kieselsäure nicht gallertartig, sondern pulverig ausgeschieden hat) geschieht zweckmässig so, dass man in einer Silber- oder Platinschale, wohl auch in einer ächten Porzellanschale, eine mässig concentrirte Lösung von reinem kohlensaurem Natron zum Kochen erhitzt und eine Probe der Kieselsäure einträgt. War sie rein, so löst sie sich ganz klar. Bleibt ein Rückstand, so wägt man den Rest der Kieselsäure und behandelt sie zur Bestimmung der Beimischungen nach b. Man vergesse nicht, den Theil aufs Ganze zu berechnen.

Hat man reine Fluorwasserstoffsäure vorräthig, so lässt sich die Kieselsäure sehr leicht auch in der Art auf ihre Reinheit prüfen, dass man sie in einer Platinschale damit übergiesst; beim Verdampfen der Lösung verflüchtigt sich reine Kieselsäure vollständig (als Fluorkiesel). Bleibt ein Rückstand, so befeuchtet man denselben nochmals mit der Säure, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu, verdunstet und glüht; es bleiben alsdann in der Schale die schwefelsauren Salze der der Kieselsäure beigemengt gewesenen Basen (Berzelius).

b. *In Verbindungen, welche durch Salzsäure oder Salpetersäure nicht zerlegt werden.*

α. Aufschliessung mit kohlensauren Alkalien. Man mengt die aufzuschliessende, höchst fein zerriebene und gebeutelte (§. 25.) Sub-

stanz mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge wasserfreien und reinen kohlensauren Natrons oder kohlensauren Natronkalis mittelst eines unten rund geschmolzenen Glasstabes in demselben Platintiegel, in welchem die Schmelzung vorgenommen werden soll, streicht den Glasstab an einer kleinen Menge auf einem Kartenblatte befindlichen kohlensauren Natrons ab und giebt dieses ebenfalls in den Tiegel. Derselbe wird alsdann wohlbedeckt je nach seiner Grösse entweder über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, über dem Gasgebläse, oder, eingesetzt in einen mit gebrannter Magnesia fest gefüllten hessischen Tiegel, im Kohlenfeuer erhitzt.

Man giebt hierbei anfangs längere Zeit eine nur mässige Hitze, so dass die Masse bloss zusammensintert. Es entweicht alsdann die Kohlensäure aus der porösen Masse leicht und ohne ein Spritzen zu verursachen. Später giebt man eine stärkere und zuletzt eine recht starke Hitze und beendigt das Schmelzen erst, wenn die schmelzende Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr giebt.

Der Platintiegel, in welchem man die Aufschliessung vornimmt, darf nicht zu klein sein; gut ist es, wenn die Mischung ihn nur halb füllt. Je grösser er ist, um so weniger leicht erleidet man Verlust. Damit man während des Schmelzens den Gang gehörig beobachten kann, muss der Deckel leicht abgenommen werden können, weshalb die concaven nur aufliegenden Deckel den übergreifenden weit vorzuziehen sind. Beabsichtigt man, über der Weingeist- oder einfachen Gaslampe aufzuschliessen, so ist das kohlensaure Natronkali dem kohlensauren Natron vorzuziehen, weil jenes weit leichter schmilzt. Der Platintiegel muss beim Glühen über der Lampe jedenfalls in ein Dreieck von Platin (Fig. 57 auf Seite 89) gehängt werden. Man beachte, dass die Oeffnung des Dreiecks so beschaffen sei, dass der Tiegel bis stark zum Drittel darin steht, aber auch dann nicht hindurchfallen kann, wenn der Draht zum heftigen Glühen kommt. — Bei Anwendung einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder einer einfachen Gaslampe ist es zu empfehlen, gegen Ende, wenn die Hitze möglichst gesteigert werden soll, einen Schornstein so über den Tiegel zu stülpen, dass sein unterer Rand auf den Enden des das Platindreieck haltenden Eisendreiecks ruht. Die Höhe dieses Schornsteins betrage 12 bis 14 Cm., seine obere Oeffnung kann etwa 4 Cm. Durchmesser haben. Den noch glühenden Tiegel stellt man, mittelst einer Tiegelzange, auf eine kalte dicke blanke Eisenplatte. Auf einer solchen kühlt er sich rasch ab und es gelingt alsdann in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen.

Man bringt denselben (oder auch den Tiegel sammt Inhalt) in ein Becherglas, übergiesst mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser, und setzt alsdann nach und nach Salzsäure, oder unter besonderen Umständen auch Salpetersäure, zu, indem man das Becherglas mit einer Glasplatte, weit besser mit einem grossen Uhrglase oder auch einem aussen

ganz reinen Porzellanschälchen bedeckt, damit die durch die entweichende Kohlensäure hinaufgerissenen Tropfen nicht verloren gehen, sondern zuletzt ins Glas gespült werden können. Den Tiegel spült man ebenfalls mit verdünnter Salzsäure aus und vereinigt die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung.

Die Auflösung wird durch gelinde Wärme unterstützt. Auch wenn sie ganz erfolgt ist, setzt man das Erwärmen noch eine Zeitlang fort, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird; im anderen Falle würde ihr Entweichen beim Abdampfen durch Spritzen Verlust veranlassen. — Setzt sich beim Behandeln mit Salzsäure ein Salzpulver (Clornatrium oder Chlorkalium) ab, so ist dies ein Zeichen, dass man zu wenig Wasser genommen hat und demnach noch welches zusetzen muss.

Ist die Aufschliessung vollständig gewesen, so ist die durch Salzsäure erhaltene Lösung entweder ganz klar oder es schwimmen darin leichte Flocken von Kieselsäure umher. Setzt sich am Boden ein schweres, beim Reiben mit einem Glasstabe sandig anzufühlendes Pulver ab (unaufgeschlossenes Mineral), so rührt dies in der Regel davon her, dass dasselbe nicht fein genug gepulvert war. Man kann in dem Falle das Unaufgeschlossene noch einmal mit kohlensaurem Alkali schmelzen; einfacher ist es aber in der Regel, die ganze Aufschliessung mit feiner gepulvertem Mineralpulver noch einmal zu machen.

Die erhaltene salzsaure oder salpetersaure Lösung giesst man sammt dem gewöhnlich darin schwimmenden Kieselsäureniederschlag in eine Porzellan- besser Platinschale und behandelt sie nach §. 140 II. a. — Um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, spült man das Becherglas nur einmal oder auch gar nicht nach, trocknet den darin bleibenden Rest im Glase aus und behandelt den so erzielten kleinen Rückstand eben so wie den grossen in der Abdampfschale erhaltenen. — Diese Methode, durch Säuren unzersetzbare Silicate aufzuschliessen, ist die gewöhnlichste, sie kann jedoch, wie leicht zu ersehen, nicht dazu dienen, Alkalien in Silicaten zu bestimmen.

β. Aufschliessung mit Fluorwasserstoffsäure.

aa. *Mit wässeriger Säure.* Man übergiesst das fein gepulverte Silicat mit einer ziemlich concentrirten, etwas rauchenden Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale, indem man die Säure nur allmählich zusetzt und mit einem dicken Ptatindraht umrührt. Die dünnbreiige Masse digerirt man auf einem gelinde erhitzten Wasserbade einige Zeit und setzt dann tropfenweise reines, mit gleichen Theilen Wasser verdünntes Schwefelsäurehydrat zu. Die Menge desselben sei mehr als hinlänglich, um alle Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Man verdampft jetzt im Wasserbade zur Trockne, wobei sich fortwährend Kieselfluor- und Fluorwasserstoffgas verflüchtigt; zuletzt erhitzt man stärker,

etwas hoch über der Lampe, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure entwichen ist. — Die erkaltete Masse befeuchtet man stark mit concentrirter Salzsäure, lässt eine Stunde stehen, fügt Wasser zu und erwärmt gelinde. Ist die Zersetzung gelungen, so muss sich Alles klar lösen. — Bleibt ein Rückstand, so erhitzt man einige Zeit im Wasserbade, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab, trocknet den Rückstand und behandelt ihn aufs Neue mit Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und zuletzt mit Salzsäure, wodurch vollständige Lösung erfolgt, sofern die Substanz fein genug gepulvert und frei von Baryt, Strontian (und Blei) war. — In der Lösung, beziehungsweise den vereinigten Lösungen, welche die Basen als schwefelsaure Salze und ausserdem freie Salzsäure enthält, bestimmt man die Basen nach den Verfahrungsweisen, welche im fünften Abschnitte angegeben sind. —

Diese Methode, welche zur Zersetzung der Silicate jedenfalls eine der vorzüglichsten ist, rührt von Berzelius her. Sie ist bisher weniger zugänglich gewesen, da man die Fluorwasserstoffsäure nur mit Hülfe eines kleinen Destillationsapparates von Platin, wenigstens mit Platinhelm, zu bereiten und nur in Platingefässen aufzubewahren wusste. — Diese Schwierigkeit kann jetzt als überwunden betrachtet werden, seitdem Städeler *) mitgetheilt hat, dass Gutta-Percha und vulkanisirter Kautschuk der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. — Städeler bereitet letztere in einem Kolben von Blei, der die Form eines Digerirglases hat, dessen Hals abgesprengt ist. Der Kolben hat etwa 5″ inneren Durchmesser, die Weite des sehr kurzen Halses beträgt $1^3/_4$″. In die ausgedrehte Mündung wird ein gut schliessendes weites Bleirohr von 4″ Länge gesteckt, dessen oberes Ende etwas zusammengezogen ist, damit es durch einen gewöhnlichen Flaschenkork, der ein zweischenkliges dünnes Bleirohr trägt, verschlossen werden kann. Der längere Schenkel dieses Rohres ist 6″ lang; man verbindet ihn mit einer dickwandigen Röhre von vulcanisirtem Kautschuk, welche in die zur Aufbewahrung der Flussäure bestimmte Gutta-Percha-Flasche mündet, aber — um ein Zurücksteigen zu verhüten — nicht oder kaum in das vorgeschlagene Wasser taucht. Für gute Abkühlung ist Sorge zu tragen. — Die Percha-Flaschen **), welche zur Aufbewahrung der Säure dienen, haben die Form der Medicingläser und werden durch Percha-Stopfen verschlossen.

Bei der Ausführung der beschriebenen Methode muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört; auch darf die Behandlung des Silicates mit der Säure und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 137.
**) Solche Flaschen liefert Herr Martin Wallach in Cassel.

das Abdampfen nur im Freien geschehen, indem sonst die Fenster wie überhaupt alle Glasgeräthe stark angegriffen werden.

Da bei der genannten Methode die Kieselsäure sich nur aus dem Verluste ergiebt, so verbindet man gern diese Methode mit der in α. angeführten.

bb. *Mit gasförmigem Fluorwasserstoff.* Statt der in Wasser gelösten Fluorwasserstoffsäure lässt sich auch die gasförmige zur Zersetzung der Silicate benutzen. Diese vielfach angewandte Methode rührt von Brunner*) her. — Man bringt 1 bis 2 Grm. des höchst fein gepulverten Silicates in möglichst dünner Schicht in ein ganz flaches Platinschälchen, befeuchtet das Pulver mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und stellt das Schälchen auf einen Dreifuss oder dergl. von Blei in eine Bleibüchse, welche 6 Zoll Durchmesser und 6 Zoll Höhe haben kann, und in der man unmittelbar zuvor eine $^1/_2$ Zoll hohe Schicht Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt hat. (Man hüte sich vor den entweichenden Dämpfen. Das Vermischen des Flussspathpulvers mit der Schwefelsäure ist mit einem etwas langen Glas- oder besser Bleistabe auszuführen.) Sobald man das Schälchen mittelst einer Pincette oder Tiegelzange eingesetzt hat, bedeckt man die Büchse mit dem dazu gehörenden gut schliessenden Bleideckel, verstreicht die Fugen mit Gypsbrei und stellt das Ganze 6 bis 8 Tage an einen warmen Ort. — Will man den Process beschleunigen, so verstreicht man die Fugen nicht luftdicht und erhitzt den Apparat mittelst einer kleinen Weingeistlampe im Freien; es gelingt auf letztere Art in einigen Stunden, 1 bis 2 Gramm des Silicatpulvers zu zersetzen, vorausgesetzt, dass es in ganz dünner Schicht liegt oder von Zeit zu Zeit umgerührt wird, was mit Vorsicht geschehen muss.

Ist die Aufschliessung gut gelungen, so besteht der Rückstand in der Platinschale aus Kieselfluormetallen und — wenn man mit Schwefelsäure befeuchtet hatte — schwefelsauren Salzen. Man stellt jetzt die flache Schale in eine grössere Platinschale, fügt tropfenweise reine Schwefelsäure zu, und zwar etwas mehr als zur Ueberführung der Basen in schwefelsaure Salze erforderlich ist, verdunstet im Luftbade, verdampft zuletzt das überschüssige Schwefelsäurehydrat direct über der Lampe und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, wie es in aa. vorgeschrieben ist. Nur wenn vollständige Lösung erfolgt, darf die Zersetzung als gelungen betrachtet werden.

γ. Aufschliessung mit Barythydrat oder mit kohlensaurem Baryt.

Um Silicate mit kohlensaurem Baryt aufzuschliessen, bedarf es einer sehr hohen, nur mit einem Sefström'schen Ofen, einem guten Gasgebläse

*) Pogg. Annal. 44. 134.

einer Deville'schen Terpentinöllampe etc. zu erreichenden Temperatur; denn selbst in der stärksten Hitze, die ein Windofen zu geben im Stande ist, schmilzt der kohlensaure Baryt nicht und nur im schmelzenden Zustande bewirkt er vollständige Aufschliessung. Dieselbe ist jedoch alsdann auch so energisch, dass selbst die am schwierigsten zu zerlegenden Fossilien leicht und vollständig zersetzt werden. Auf 1 Theil des Minerals nimmt man 4 bis 6 Theile kohlensauren Baryt. Die Schmelzung geschieht in einem Platintiegel, der — wenn man sich des Sefström'schen Ofens bedient — in einen anderen, mit Magnesia gefüllten von feuerfestem Thon eingesetzt wird. Den Tiegel lässt man mindestens eine Viertelstunde im Feuer.

Bei leichter zerlegbaren Mineralien erreicht man denselben Zweck auf eine leichtere Art durch Anwendung von Barythydrat, welches von seinem Krystallwasser befreit ist. Man nimmt auf 1 Theil des Minerals 4 bis 5 Theile desselben und überdeckt das recht innig zu machende Gemenge zweckmässig mit einer Lage von kohlensaurem Baryt. Das Aufschliessen kann über der gewöhnlichen Gas- oder der Berzelius'schen Weingeistlampe ausgeführt werden. Am besten geschieht es in Silbertiegeln, Platintiegel werden ein wenig angegriffen. Die Masse kommt entweder ganz in Fluss, oder sie sintert wenigstens völlig zusammen.

Gleichgültig ob man mit kohlensaurem Baryt oder mit Barythydrat aufgeschlossen hat, nach dem Erkalten reinigt man die Aussenseite des Tiegels, übergiesst ihn dann in einem Becherglase mit 10 bis 15 Theilen Wasser, setzt Salzsäure oder Salpetersäure zu und verfährt wie in b. α. angegeben worden ist. Man hat sich zu hüten, dass man nicht auf einmal zu viel Salzsäure zusetzt, weil das gebildete Chlorbaryum darin schwer löslich ist und demnach, indem es die noch unangegriffenen Theile als eine in der vorhandenen Flüssigkeit unlösliche Hülle umgiebt, die weitere Auflösung hemmt. — In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung bestimmt man die Basen nach den im Abschnitt V. zu besprechenden Methoden. — Die gewonnene Kieselsäure ist nach der in a. angegebenen Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, ehe man die Zersetzung als gelungen betrachten darf. — Diese Methoden, welche früher häufig angewendet wurden, um die Alkalien in Silicaten zu bestimmen, sind dadurch mehr verdrängt worden, dass die Aufschliessung mittelst Fluorwasserstoffes durch die in β. bb. beschriebene Methode Jedermann zugänglich geworden ist.

In neuerer Zeit hat Deville darauf aufmerksam gemacht, dass das Verhältniss des kohlensauren Barytes, welches gewöhnlich zum Aufschliessen angewendet wird (4 bis 6 Theile), viel grösser als nöthig sei. Nach ihm schmilzt 1 Theil Orthoklas schon mit 0,8 Theilen kohlensauren Barytes bei mässiger Glühhitze zu einer glasigen, durchsichtigen und durch Säuren zersetzbaren Masse. Bei Anwendung grösserer Mengen von kohlensaurem Baryt verflüchtige sich, durch entstandenen kaustischen

Baryt ausgetrieben, Kali in merklicher Menge. — Smith*) empfiehlt 1 Theil Silicat mit 3 bis 4 Theilen kohlensauren Barytes und 2 Theilen Chlorbaryum zu schmelzen.

δ. Aufschliessung mit Kalk und Kalksalzen.

Um auch diese in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden nicht unerwähnt zu lassen, bemerke ich, dass Deville (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 0,3 bis 0,8 Theilen kohlensaurem Kalk zusammenzuschmelzen empfiehlt (was jedoch nach meinen Erfahrungen bei vielen Silicaten nicht gelingt), sowie dass L. Smith (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 5 bis 6 Theilen kohlensaurem Kalk und 0,5 bis 0,75 Salmiak 30 bis 40 Minuten bei Hellrothglühhitze zusammenzuschmelzen räth. Nach Letzterem gehen — wenn keine Borsäure vorhanden — die Alkalien vollständig in die wässerige Lösung über, wenn man die geschmolzene Masse 2 bis 3 Stunden mit Wasser, unter Erneuerung des verdampfenden, kocht, den Rückstand nochmals mit seinem halben Gewicht Salmiak schmelzt und wieder auskocht. — Bestätigt von J. Tipp**).

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

§. 141.

1. Chlorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Chlorwasserstoffsäure kann sowohl auf gewichtsanalytischem wie auf maassanalytischem Wege mit grosser Genauigkeit bestimmt werden***).

a. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Man versetzt die Lösung mit salpetersaurer Silberoxydlösung, welcher man etwas Salpetersäure zugemischt hat, im Ueberschuss, wäscht den entstandenen, durch Erwärmen und Schütteln vereinigten Niederschlag durch Decantation aus, trocknet und glüht das Chlorsilber. Die Einzelnheiten des Verfahrens

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 246.
**) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. IV. 68.
***) Ueber die acidimetrische Bestimmung freier Salzsäure vergleiche §. 215.

siehe §. 115. 1. a. α. — Man hüte sich, die mit Salpetersäure versetzte Lösung zu erhitzen, ehe man überschüssige Silberlösung zugesetzt hat. — Sobald letztere im Ueberschuss vorhanden ist, scheidet sich das Chlorsilber beim Schütteln sogleich vollständig ab, und die Flüssigkeit wird bei einigem Stehen in der Wärme ganz klar, daher die Bestimmung der Salzsäure mit Silber leichter auszuführen ist, als die des Silbers mit Salzsäure. — Bei kleineren Mengen von Chlorsilber sammelt man häufig den Niederschlag auf einem Filter, s. §. 115. 1. α. β. — Auch lassen sich beide Methoden in der Art vereinigen, dass man zwar die Hauptmenge des Niederschlages durch Decantiren auswäscht, im Porzellantiegel trocknet und glüht, die abgegossene Flüssigkeit aber durch ein Filter giesst, um so sicher zu sein, kein Theilchen des Chlorsilbers zu verlieren. — Das Filter verbrennt man, nach dem Trocknen, an einem Platindraht über dem umgekehrten Deckel des Porzellantiegels, behandelt die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft, glüht gelinde, deckt den Deckel auf den Tiegel, in welchem das Chlorsilber bis zum beginnenden Schmelzen gebracht wurde, erhitzt nochmals gelinde, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt.

b. Maassanalytische Bestimmungsmethoden.

α. *Durch Silberlösung.* Wie man mit Hülfe titrirter Chlornatriumlösung den Gehalt einer Flüssigkeit an Silber ermitteln kann, indem man von derselben so lange zusetzt, bis keine Fällung mehr eintritt (§. 115. 5.), so kann man auch umgekehrt mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt Chlorwasserstoffsäure, beziehungweise an Metalle gebundenes Chlor, bestimmen. Pelouze hat diese Methode zur Feststellung mehrerer Aequivalentzahlen benutzt. — Levol*) schlug zuerst eine Modification des Verfahrens vor, welche den Punkt der Ausfällung leichter erkennen lässt. Er setzt nämlich zu der neutralen Flüssigkeit $^1/_{10}$ Vol. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron. Sobald alles Chlor vom Silber gefällt ist, bildet sich beim Zusatz weiterer Silberlösung ein gelber Niederschlag, der beim Schütteln nicht wieder verschwindet. Fr. Mohr ersetzte später das phosphorsaure Natron mit bestem Erfolge durch chromsaures Kali.

Um diese bequeme und dabei genaue Methode ausführen zu können, bedarf man einer Kochsalzlösung und einer von Säureüberschuss freien Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, beide von bekanntem Gehalt.

Am besten bedient man sich der bereits Seite 230 genannten Zehntel-Normallösungen, welche im Liter 5,846 Grm. Chlornatrium und 10,797 Grm. Silber enthalten. Da die Silberlösung frei von Säure sein muss, so verdampft man die zweckmässig in einem schief stehenden Kolben bereitete Lösung von 10,797 Grm. Silber in verdünnter Salpeter-

*) Journ. f prakt Chem. 60. 384.

säure in einer geräumigen Porzellanschale vorsichtig zur Trockne (bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen), löst dann den Rückstand in Wasser, bringt die Lösung in den Literkolben, verdünnt bis zur Marke und mischt.

Ehe man mit den Lösungen arbeitet, prüft man, ob sie richtig sind, und dies geschieht, indem man 20 CC. der einen mit 20 CC. der anderen mischt, nach Umschütteln und Erwärmen sich absetzen lässt und zu einem Theil der klar abgegossenen Lösung einen Tropfen Silberlösung, zu einem anderen einen Tropfen Kochsalzlösung bringt. Sind die Lösungen richtig und die Messgefässe genau, so müssen die Proben klar bleiben. Um nun zunächst mit Hülfe von chromsaurem Kali den Punkt treffen zu lernen, auf den es hier ankommt, lasse man aus der die Kochsalzlösung enthaltenden einen Bürette etwa 10 CC. ausfliessen, lese genau ab, füge 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsaurem Kali zu und lasse dann aus einer zweiten Bürette Silberlösung in die rein hellgelbe Lösung tröpfeln. Jeder Tropfen erzeugt da, wo er einfällt, einen rothen Fleck, der aber, da sich das dort entstandene chromsaure Silberoxyd mit dem Chlormetall sogleich wieder umsetzt, beim Umrühren verschwindet. Endlich aber ist die Röthung bleibend. Jetzt ist alles Chlor an Silber gebunden und ein wenig chromsaures Silberoxyd bleibend entstanden. Liest man nun ab, so findet man, dass constant fast genau 0,1 CC. Silberlösung mehr gebraucht worden ist, als Kochsalzlösung. Dieser kleine Ueberschuss rührt daher, dass 0,1 Silberlösung erforderlich ist, um eine zur erkennbaren Färbung hinlängliche Menge chromsaures Silberoxyd zu erzeugen. Hätte man die Flüssigkeit zu roth gemacht, so kann man mit Kochsalzlösung vorsichtig zurücktitriren, bis die röthliche Farbe eben wieder verschwunden ist. Durch 0,1 Silberlösung muss sie alsdann wieder entstehen. Da die beiden Lösungen gleichwerthig sind, so braucht man die nachträglich verbrauchte Kochsalzlösung nur von der Silberlösung abzuziehen.

Hat man sich so geübt den Uebergangspunkt aus gelb in roth genau zu treffen, so ist man in der Lage, Chlorwasserstoffsäure oder Chlor in Form von in Wasser löslichen Chlormetallen genau zu bestimmen. Man hat dabei nur zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht sauer sein darf, denn freie Säuren lösen das chromsaure Silberoxyd, sondern dass sie neutral oder ganz schwach alkalisch sein muss. Man macht daher die Lösung der abgewogenen Probe erforderlichen Falles durch Zusatz von Salpetersäure oder von kohlensaurem Natron neutral oder ganz schwach alkalisch, fügt 4 bis 5 Tropfen der Lösung von neutralem chromsaurem Kali und dann aus der Bürette Silberlösung zu, bis die rothe Färbung eben eingetreten. Nachdem man von den verbrauchten Cubikcentimetern 0,1 CC. abgezogen hat, giebt der Rest die gesuchte Chlorwasserstoffsäure oder das gesuchte Chlor des Chlormetalles an, denn 1000 CC. der Silber-

lösung entsprechen 3,646 ClH, — 3,546 Chlor, — 5,846 NaCl etc., d. i. immer den Zehnteläquivalenten der gesuchten Körper.

Sollte bei dem Abdampfen der Silberlösung ein Verlust eingetreten sein, so stellt man ihren Wirkungswerth fest, indem man sie auf 20 CC. der richtigen Kochsalzlösung mehrmals wirken lässt. Das so ermittelte Verhältniss giebt alsdann bei den Chlorbestimmungen die Grundlage der auszuführenden Regel de tri-Rechnungen ab. Das Abziehen des 0,1 CC. Silberlösung wird alsdann bei dem ersten wie bei allen folgenden Versuchen unterlassen.

Die Resultate, welche Fr. Mohr nach dieser Methode erhielt, sind sehr befriedigend, das Gleiche kann ich von den in meinem Laboratorium ausgeführten sagen.

β. Durch Silberlösung und Jodstärke, nach Pisani*). Man setzt zu der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung des Chlormetalles Silberlösung von bekanntem Gehalte, bis letztere ein wenig vorwaltet, erwärmt und filtrirt. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit Jodstärkelösung (siehe §. 163, Trennung des Silbers von Blei), findet aus der Differenz die mit dem Chlor verbundene Menge Silber und berechnet hieraus die des Chlors. Resultate gut.

γ. Durch Quecksilberoxydlösung, nach Liebig**) (hauptsächlich zur Bestimmung des Chlors der im Harn enthaltenen Chlormetalle empfohlen).

aa. Princip: Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weissen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Quecksilberchloridlösung. — Mischt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Chloralkalimetall, so bildet sich Quecksilberchlorid und salpetersaures Alkali. — Versetzt man daher eine Harnstofflösung mit Chlornatrium und tröpfelt eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an den Berührungspunkten eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich verschwindet, so lange das salpetersaure Quecksilberoxyd sich noch mit dem Chlornatrium in obiger Weise umsetzt; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Kennt man daher Maass und Gehalt der Quecksilberlösung, welche bis zur Erreichung dieses Punktes zugesetzt werden muss, so kennt man auch den Chlorgehalt der Lösung; denn 1 Aeq. Quecksilber in der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 1 Aeq. Chlor.

bb. Bereitung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung. Da dieselbe ganz frei sein muss von anderen Metallen, so löst man zweckmässig aus krystallisirtem Quecksilberchlorid durch Natronlauge gefälltes und gut ausgewaschenes Oxyd in Salpetersäure.

*) Annal. d. mines. X. 83. — Jahresber. von Liebig und Kopp für 1856. 751.
**) Annal. d. Chem u. Pharm. 85. 297.

Man nehme 10,8 Grm. des getrockneten Oxyds, verdampfe die Lösung zur Syrupconsistenz und verdünne sie sodann mit Wasser auf 550 CC. — Auch aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersaurem Quecksilberoxydul lässt sich die Lösung bereiten. Man löst es in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure, erhitzt zum Kochen, fügt starke Salpetersäure hinzu, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, verdampft zur Syrupconsistenz und verdünnt mit soviel Wasser, dass man eine Lösung von einer einigermaassen richtigen Concentration erhält.

cc. Diese Lösung titrirt man jetzt mit Hülfe einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, welche Liebig in der Art bereitet, dass er 20 CC. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von reinem Steinsalz oder chemisch reinem Chlornatrium mit 298,4 CC. Wasser mischt. Jeder CC. der so erhaltenen Lösung enthält 20 Milligr. Kochsalz.

Von dieser Kochsalzlösung misst man 10 CC. ab, bringt dieselben in ein kleines Becherglas und setzt 3 CC. einer Harnstofflösung zu, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff enthält.

Man tröpfelt nun unter Umschütteln von der zu titrirenden Quecksilberlösung aus der Bürette oder Quetschhahnpipette so lange zu, bis eben ein deutlicher, auch beim Umschütteln bleibender Niederschlag entsteht *).

dd. Hat man so festgestellt, wieviel CC. der Quecksilberlösung 10 CC. Kochsalzlösung = 0,2 Grm. Chlornatrium entsprechen, so ist sie zur Anwendung direct geeignet, wenn man eine kleine Rechnung nicht scheut. Will man diese umgehen, so verdünnt man die Quecksilberlösung in der Art, dass jeder Cubikcentimeter einer ganzen Zahl von Milligrammen Kochsalz oder Chlor entspricht. Liebig verdünnt sie so, dass 1 CC. 0,010 Chlornatrium entspricht. —

ee. Soll die genannte Probeflüssigkeit zur Prüfung von Lösungen angewendet werden, welche viel fremde Salze oder Harnstoff im Ueberschuss enthalten, so versetzt man die abgemessenen 10 CC. Chlornatriumlösung nicht nur mit 3 CC. Harnstofflösung, sondern auch mit 5 CC. kalt gesättigter Glaubersalzlösung **), ehe man die Quecksilberlösung zutröpfelt. Resultate genau.

---

*) Ein blosses Opalisiren der Flüssigkeit darf man nicht berücksichtigen, es rührt von einer Spur von fremden Metallen her; es wird als nicht zur Probe gehörig leicht daran erkannt, dass sich die Trübung bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung nicht vermehrt.

**) Der Grund dieses Zusatzes ist der, dass der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoff in reinem Wasser leichter löslich ist, als in salzhaltigem, und dass man daher das Lösungsvermögen der Flüssigkeiten beim Titriren und bei der Anwendung möglichst gleich machen muss, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen.

Hat man Kochsalzlösung vorräthig, welche $^1/_{10}$ Aeq. = 5,846 Grm. im Liter enthält, so kann man natürlicher Weise den Gehalt der Quecksilberlösung auch auf diese feststellen.

Statt der Harnstofflösung bedient sich Fr. Mohr eines Zusatzes von Ferridcyankalium. Bei Anwendung dieses Reagens muss jedoch die Quecksilberlösung noch reiner sein, als bei Verwendung von Harnstoff, weil sonst gleich von vorn herein bleibende Niederschläge von Ferridcyanmetallen entstehen und die Endreaction nicht erkannt werden kann.

Von den angeführten maassanalytischen Bestimmungsweisen des Chlors verdient die erste in allen gewöhnlichen Fällen den Vorzug, bei Harnanalysen ist sie jedoch nicht anwendbar, weil mit dem Chlorsilber Verbindungen des Silberoxyds mit Farbstoffen etc. niedergeschlagen werden (C. Neubauer). Die unter b. β. mitgetheilte Methode von Pisani ist namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Chlormengen vorgeschlagen und geeignet.

II. Trennung des Chlors von den Metallen.

a. *In löslichen Chlormetallen.*

Man verfährt genau wie in I. a. Im Filtrat trennt man die zu bestimmenden Metalle vom überschüssigen Silbersalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden.

Dieses Verfahren erleidet beim Zinnchlorid und Quecksilberchlorid, bei den Chlorverbindungen des Antimons und beim grünen Chromchlorür Ausnahmen.

α. Aus Zinnchloridlösung würde salpetersaures Silberoxyd neben Chlorsilber Zinnoxyd-Silberoxyd niederschlagen. Man versetzt daher eine solche zur Ausfällung des Zinns mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron oder salpetersaurem Ammon, lässt absitzen, decantirt und filtrirt (vergl. §. 126. 1. b.) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung. Löwenthal, von welchem diese Methode herrührt, hat ihre Genauigkeit bewiesen*).

β. Aus Quecksilberchloridlösung fällt bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd quecksilberhaltiges Chlorsilber nieder. Man fällt daher zunächst das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, der in gehörigem Ueberschuss anzuwenden ist, und bestimmt das Chlor im Filtrate nach §. 169.

γ. Auf die in β. angegebene Art zerlegt man auch die Chlorverbindungen des Antimons. Die Ausscheidung basischen Salzes

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 371.

bei Zusatz von Wasser lässt sich durch Zusatz von etwas Weinsäure vermeiden.

δ. Aus der Lösung des grünen Chromchlorürs wird durch Silberlösung nicht alles Chlor ausgefällt (Péligot). Man schlägt daher zuerst das Chrom durch Ammon nieder, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor nach I. a.

b. *In unlöslichen Chlormetallen.*

α. In solchen, welche sich in Salpetersäure lösen. Man bringt durch die genannte Säure ohne Anwendung von Wärme in Lösung und verfährt nach I. a.

β. In solchen, welche sich in Salpetersäure nicht lösen (Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür).

aa. Chlorblei zerlegt man durch Digestion mit doppelt kohlensauren Alkalien und Wasser. Verfahren genau wie bei der Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds (§. 132. II. b. β.).

bb. Chlorsilber glüht man in einem Porzellantiegel mit 3 Thln. kohlensauren Natron-Kalis bis zum Zusammensintern. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das metallische Silber ungelöst, in Lösung hat man Chloralkalimetall, mit welchem nach II. a. zu verfahren ist.

Auch durch Digestion mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure kann man Chlorsilber leicht zerlegen. Das ausgeschiedene metallische Silber lässt sich als solches wägen (man prüfe später, ob es sich klar in Salpetersäure löst), in der entstandenen Chlorzinklösung bestimmt man das Chlor nach II. a.

cc. Quecksilberchlorür zerlegt man durch Digestion mit Natron- oder Kalilauge. Im Filtrat bestimmt man die Salzsäure nach II. a. Das Oxydul löst man in Königswasser und bestimmt das Quecksilber nach §. 118.

c. *Die löslichen Chlorverbindungen der Metalle der vierten, fünften und sechsten Gruppe* können alle auch durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium zerlegt werden. Die Salzsäure bestimmt man alsdann im Filtrate nach §. 169.

d. In vielen Chlormetallen (z. B. denen der ersten und zweiten Gruppe) kann das Chlor auch aus dem Verluste oder in einer besonderen Portion bestimmt werden, indem man die Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in schwefelsaures Salz verwandelt und als solches wägt. (Diese Methode ist unzulässig bei Chlorsilber und Chlorblei, welche nur schwierig und unvollkommen, sowie bei Quecksilberchlorid und Zinnchlorid, welche nicht oder fast nicht durch Schwefelsäure zerlegt werden.)

Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande.

§. 142.

Die Bestimmung des Chlors im freien Zustande kann nach gewichtsanalytischen wie nach maassanalytischen Methoden ausgeführt werden. Die letzteren verdienen in den meisten Fällen den Vorzug. Von den sehr zahlreichen Methoden führe ich nur die besten an *).

1. Maassanalytische Methoden.

a. Mit Jodkalium und Jod (nach Bunsen). Man bringt das Chlor — gasförmig oder in Wasser gelöst — mit einer überschüssigen Lösung von Jodkalium in Wasser zusammen (vergl. 130 d. β.). Jedes Aequivalent Chlor setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dieses nach der in §. 146 beschriebenen Methode, so kennt man somit auch die Menge des Chlors und zwar mit der grössten Genauigkeit.

b. Mit arsenigsaurem Natron und Jod (nach Fr. Mohr, etwas modificirt). Man hat nöthig:

aa. Eine Lösung von Jod in Jodkalium, deren Gehalt an Jod aufs Genaueste bekannt ist. — Man benutzt dieselbe, welche auch zu der Bunsen'schen Jodbestimmung etc. dient, vergl. §. 146. Sie enthält im Cubikcentimeter etwa 0,005 Grm. **) Jod, und wir wollen ihr für die folgende Auseinandersetzung diesen Titre geben. Er entspricht, auf Chlor berechnet, 0,00139 Grm. Chlor.

bb. Eine Lösung von arsenigsaurem Natron. Man bereitet sie, indem man 5 Grm. reine arsenige Säure mit 10 Grm. doppelt kohlensaurem Natron und Wasser kocht, bis klare Lösung erfolgt ist, dann mit Wasser zu 1 Litre verdünnt. Diese Lösung hat anfangs einen genauen Titre. Man kann sich aber nicht darauf verlassen, dass sie ihn behält. Das arsenigsaure Natron zieht nämlich unter Umständen, die noch nicht vollkommen klar gestellt sind, bald rascher, bald langsamer, bald, wie es scheint, auch gar nicht, Sauerstoff aus der Luft an und geht mehr oder weniger in arsensaures Natron über ***).

---

*) Vergleiche auch den speciellen Theil, Abschnitt Chlorimetrie §. 224.

**) Die Anwendung einer Jodlösung, wie sie Mohr vorschreibt, welche nur $^1/_{100}$ Aeq., d. i. 1,269 Grm. im Liter enthält, scheint mir unbequem. Man muss dann fast bei jedem Versuche die Bürette mehrmals füllen. Aus den von Mohr mitgetheilten Versuchen ergiebt sich auch, dass er selbst in der Regel eine concentrirtere Lösung angewendet hat.

***) Fresenius, Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 384. — Fr. Mohr, daselbst 94. 222. — W. Mayer, daselbst 101. 266.

Jede Versuchsreihe beginnt man daher damit, die Beziehung zwischen der Lösung des arsenigsauren Natrons und der Jodlösung festzustellen, und betrachtet stets den bekannten Gehalt der Jodlösung als Grundlage. — Man misst zu dem Ende 10 CC. der Arsenlösung ab, verdünnt sie etwas, fügt 10 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron, dann ein wenig Stärkekleister hinzu und lässt von der Jodlösung eintröpfeln, bis bleibende Blaufärbung eingetreten ist. Nehmen wir an, wir hätten zu 10 CC. der Lösung von arsenigsaurem Natron 26 CC. Jodlösung gebraucht.

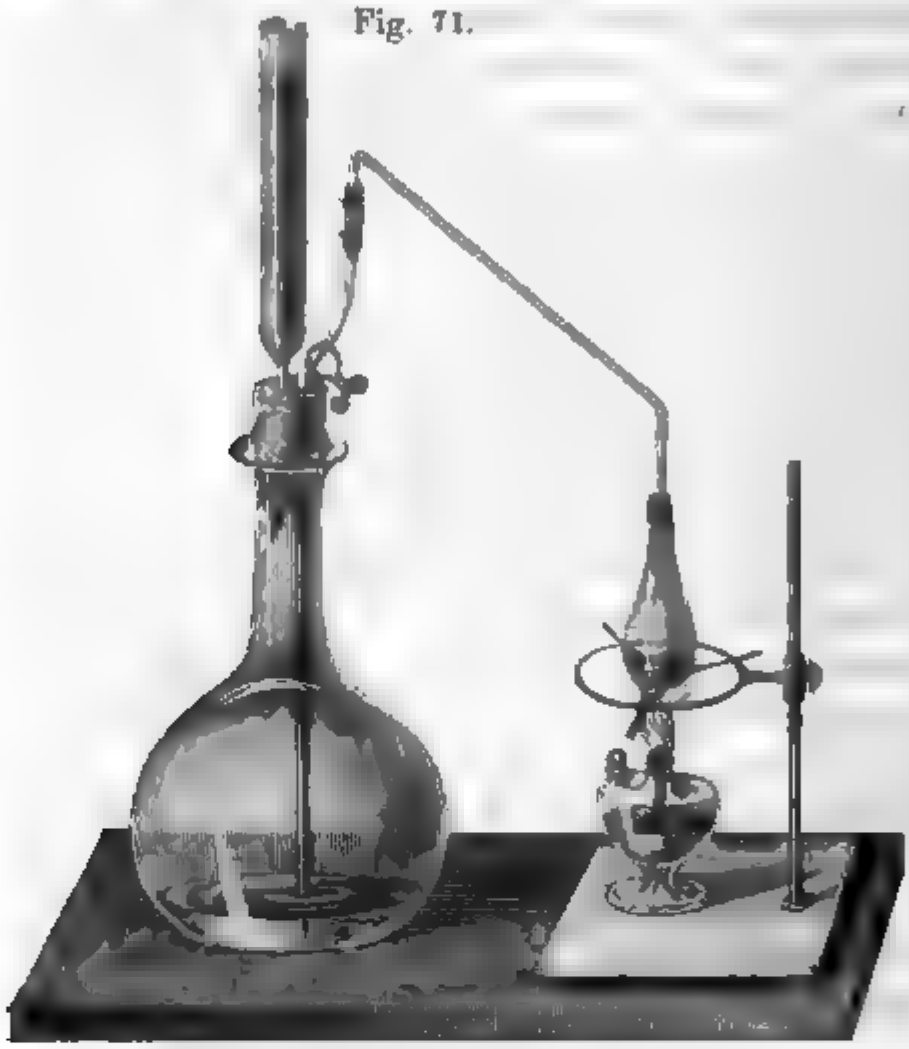
Soll nun der Chlorgehalt im Chlorwasser bestimmt werden, so misst man eine bestimmte Menge der arsenigsauren Natronlösung ab, sagen wir 30 CC., fügt eine etwa gleiche Menge einer kalt gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron hinzu und lässt alsdann die abgemessene oder abgewogene Quantität Chlorwasser, sagen wir 20 Grm., einfliessen. (Natürlicherweise muss die Lösung des arsenigsauren Natrons vorwalten. Ob dies der Fall, erkennt man, indem man ein Tröpfchen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier*) bringt, welches dadurch nicht gebläut werden darf. Sollte Bläuung desselben eintreten, so müsste noch eine weitere gemessene Menge der Lösung des arsenigsauren Natrons hinzugefügt werden.) Man versetzt jetzt mit etwas Stärkekleister und fügt von der Jodlösung hinzu, bis eben bleibende Bläuung eintritt. Nehmen wir an, wir hätten gebraucht 15 CC. Jodlösung. — Man ersieht, dass die Differenz zwischen der Jodlösung, welche man zu der genommenen Lösung von arsenigsaurem Natron gebraucht haben würde (im vorliegenden Beispiel 78 CC., denn 10 : 26 = 30 : 78), und der, welche man jetzt — nach dem Zusatze des Chlorwassers — wirklich gebraucht hat (im vorliegenden Falle also 78 — 15 = 63 CC.) das Maass für das vorhandene Chlor abgiebt, wobei natürlich 1 Aeq. Jod = 126,88 einem Aequivalent Chlor = 35,46 entspricht. Bei unserem Beispiele enthält nun die weniger gebrauchte Jodlösung 63 × 0,005 Grm., d. i. 0,315 Grm. Jod, und entspricht — da wir gleich anfangs die Jodmenge auf Chlor berechnet hatten — 63 × 0,00139 = 0,08757 Grm. Chlor. Da diese Menge in 20 Grm. Chlorwasser enthalten war, so enthalten 100 Grm. 0,43785 Grm. Chlor. — Entwickelt sich das zu bestimmende Chlor als Gas, wie dies z. B. bei der Analyse der Chromsäure (§. 130. d. β.) oder der Hyperoxyde der Fall ist, so bedient sich Fr. Mohr des folgenden Absorptionsapparates, Fig. 71 a. f. S. Der grosse Kolben fasse etwa 1 Liter, die in seinem Kork befestigte weitere, oben offene Röhre ist mit Glasstücken gefüllt.

Man bringe in den Kolben eine überschüssige Menge von arsenigsaurer Natronlösung und giesse durch das mit Glasstücken gefüllte Rohr eine hinlänglich bedeutende Menge kohlensaurer Natronlösung hinzu.

*) Man bereitet dies, indem man 3 Grm. reine Kartoffelstärke mit 250 CC. kalten Wassers anrührt, damit unter Umrühren kocht, die Lösung von 1 Grm. Jodkalium und 1 Grm. krystallisirtem kohlensauren Natron hinzufügt, das Ganze auf etwa 500 CC. verdünnt, mit dieser Lösung feines weisses Druckpapier tränkt und es trocknen lässt.

Der kleine Kolben dient als Entwickelungsgefäss; man kocht darin z. B das chromsaure Salz mit starker Salzsäure. Sobald die Gasentwickelungs-

Fig. 71.



röhre der ganzen Länge nach heiss geworden ist, der Inhalt des grossen Kolbens stark zu brausen beginnt (ein Zeichen, dass Chlorwasserstoff übergeht) und die Dämpfe unter knatterndem Geräusch verschluckt werden, schliesst man den kleinen Kautschukschlauch durch den Quetschhahn, nimmt unmittelbar darnach die Lampe weg und entfernt dann auch die Röhre, welche vom kleinen Kölbchen bis zum Kautschukschlauch führt. — Nachdem man die Glasscherben vollständig in den Kolben abgespült hat, lässt man denselben noch unter mässigem Umschütteln einige Zeit stehen, bis er vollkommen kalt geworden ist. Jetzt nimmt man auch die in die Flüssigkeit führende Röhre weg, spült sie in den Kolben ab, fügt etwas Stärkekleister hinzu und dann Jodlösung bis zur Blaufärbung. Die Endreaction darf nur dann als gültig angesehen werden, wenn sie durch hinzugefügte Lösung von einfach, besser von doppelt kohlensaurem Natron nicht verschwindet. — Beim Auseinandernehmen des Apparates darf weder der grosse noch der kleine Kolben einen Chlorgeruch wahrnehmen lassen, sonst ist der Versuch zu verwerfen. — Um einigermaassen einen Maassstab für die zu nehmenden Quantitäten zu geben, bemerke ich, dass man z. B. von saurem chromsauren Kali 0,2 bis 0,5 Grm. nehmen kann und dann etwa 40 bis 100 CC. der Lösung von arsenigsaurem Natron *vorzuschlagen* hätte.

Bemerkung zu a und b.

Vergleicht man die beiden in a. und b. beschriebenen Methoden aufmerksam, so erkennt man, dass man bei der ersten die Menge Jod zu bestimmen hat, welche durch Chlor in Freiheit gesetzt worden ist, während man bei der zweiten gerade umgekehrt nicht mit der arsenigen Säure zu thun hat, welche oxydirt worden ist, sondern mit derjenigen, welche im Ueberschuss vorhanden war und nicht oxydirt worden ist. Ist dies auch ziemlich gleichgültig, wenn grössere Mengen von Chlor in Betracht kommen, so ist es dagegen von grossem Belang bei kleinen, namentlich bei unvermuthet kleinen, bei denen also doch ziemlich viel arsenigsaure Natronlösung zur Anwendung kam; denn alsdann kann es leicht vorkommen, dass die kleine Differenz, welche in der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, und die gerade im vorliegenden Falle wegen des unbestimmten Zusatzes von kohlensaurem Natron sich leicht bis zu 0,5 CC. steigern kann, $^1/_{10}$, $^1/_5$ und selbst noch mehr der überhaupt erhaltenen Differenz der Jodlösungsmengen ist, so dass alsdann die Resultate um 10, 20 und mehr Procente von der Wahrheit abweichen.

Aus diesem Grunde kann ich zur Bestimmung kleinerer Chlormengen nur die unter a. angeführte Bunsen'sche Methode empfehlen.

c. Mit Eisenoxydullösung und übermangansaurem Kali.

Man bringt das Chlor mit einer überschüssigen Lösung von Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon von bekanntem Gehalt zusammen, lässt in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche einige Zeit stehen und bestimmt dann das noch als Chlorür oder Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung (§. 112). Bei der Berechnung hat man zu bedenken, dass 2 Aeq. Eisenchlorür durch 1 Aeq. Chlor in Chlorid verwandelt werden. Diese Methode eignet sich wohl zur Bestimmung des Chlors im Chlorwasser, weit weniger aber zur Bestimmung gasförmig sich entwickelnden Chlors, weil die Absorption des Chlors durch die Eisenchlorürlösung relativ langsam erfolgt.

2. Gewichtsanalytische Methode.

Man bringt die auf Chlor zu prüfende Flüssigkeit, welche frei von Schwefelsäure sein muss, z. B. 30 Grm. Chlorwasser, mit einer etwas überschüssigen Menge von unterschwefligsaurem Natron, z. B. 0,5 Grm., in einem Stöpselglase zusammen, verschliesst letzteres und stellt es kurze Zeit warm. Der Geruch des Chlors ist alsdann verschwunden. Man erhitzt jetzt mit etwas überschüssiger Salzsäure zum Sieden, um das überschüssige unterschwefligsaure Natron zu zerstören, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryt (§. 132). 1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor (Wicke*).

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 99.

Ist in einer Flüssigkeit Salzsäure oder ein Chlormetall und freies Chlor enthalten, so lässt sich das gebundene Chlor neben dem freien in folgender Weise bestimmen. a. Man versetzt einen gewogenen Theil der Flüssigkeit mit überschüssigem Ammon*). Es entweicht Stickgas und die Auflösung enthält alles frei vorhanden gewesene Chlor als Chlorammonium ($3\,Cl + 4\,NH_3 = N + 3\,[NH_4 . Cl]$). Durch Fällung mit Silberlösung erfährt man daher die Gesammtmenge des Chlors. Bestimmt man jetzt in einer zweiten gewogenen Portion die Menge des freien Chlors mittelst Jodkaliums, oder nach einer anderen der angegebenen Methoden, so ergiebt die Differenz die Quantität des gebundenen. — b. Man versetzt einen gewogenen Theil der Flüssigkeit mit wässeriger schwefliger Säure, so dass letztere vorwaltet, säuert mit Salpetersäure an und fällt die Gesammtmenge des Chlors als Chlorsilber. Im Uebrigen verfährt man wie in a.

Nachdem wir gesehen haben, wie einfach und genau sich freies Chlor mit Hülfe der Bunsen'schen und bei grösseren Mengen auch mittelst der Mohr'schen Methode bestimmen lässt, ergiebt sich leicht, dass alle Oxyde und Superoxyde, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor liefern, in der Art analysirt werden können, dass man sie mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entwickelte Chlor bestimmt.

In Betreff der Ausführung vergleiche die in §. 130. d. β. und in §. 142. b. gemachten Angaben.

§. 143.

2. Bromwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Hat man freie Bromwasserstoffsäure in Lösung, so fällt man mit Silberlösung und verfährt in allen Stücken wie bei Chlor, §. 141. Eigenschaften des Bromsilbers §. 94. 2. — Resultate völlig genau.

b. Colorimetrische Methode nach Heine**). Man macht das Brom durch Chlor frei, nimmt es in Aether auf, vergleicht die Lösung mit einer ätherischen Bromlösung von bekanntem Gehalt in Betreff ihrer Farbe und findet so die Brommenge. Fehling***) prüfte dies Verfahren und erhielt befriedigende Resultate. Man ersieht, dass man den

---

*) Versetzt man Chlorwasser geradezu mit Silberlösung, so erhält man nur $^5/_6$ des Chlors als Chlorsilber: $6\,Cl + 6\,AgO = 5\,AgCl + AgO, ClO_5$ (H. Rose, Weltzien, Annal. d. Chem. u. Pharm. 91. 45).

**) Journ. f. prakt. Chem. 36. 184, zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und dienlich.

***) Journ. f. prakt. Chem. 45, 269.

Bromgehalt der Flüssigkeit einigermaassen kennen muss, ehe man es anwenden kann. Da die von Fehling geprüfte Soole in 60 Grm. höchstens 0,02 Grm. Brom enthalten konnte, so stellte er sich 10 Probelösungen dar, indem er zu je 60 Grm. gesättigter Kochsalzlösung steigende Mengen von Bromkalium setzte (von 0,002 Grm. bis 0,020 Grm. Bromgehalt). Zu den Probeflüssigkeiten ward ein gleiches Volumen Aether gesetzt, und dann Chlorwasser, bis die Farbe des Aethers nicht mehr dunkler wurde. (Da es von grösster Wichtigkeit ist, diesen Punkt genau zu treffen, indem zu wenig wie zu viel Chlor die Farbe heller erscheinen lässt, so stellte Fehling jede Probeflüssigkeit dreimal dar und wählte die dunkelste zum Vergleich.) — Von der zu untersuchenden Mutterlauge nimmt man jetzt ebenfalls 60 Grm. (am besten durch Abmessen zu bestimmen), setzt dieselbe Menge Aether zu, wie bei den Probeflüssigkeiten, und dann Chlorwasser. Jeder Versuch wird mehrmals wiederholt. Directes Sonnenlicht ist zu vermeiden, rasches Operiren erforderlich.

c. Nach Figuier*). Dies Verfahren beruht darauf, dass in einer Auflösung von Brommetall 1 Aeq. Brom ausgeschieden wird, wenn man 1 Aeq. Chlor (in Form von Chlorwasser) zusetzt, sowie, dass Brom eine wässerige Lösung gelb färbt und beim Kochen leicht entweicht, so dass die erst gelbe Lösung wieder farblos wird.

Man titrirt demnach zunächst das Chlorwasser im Augenblicke der Anwendung, indem man es auf eine mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Bromnatriumlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt (oder nach einer der im §. 142 angegebenen Methoden), und wendet es alsdann auf die Mutterlauge an. Man erhitzt diese in einem Kolben bis fast zum Kochen, setzt dann Chlorwasser aus der mit schwarzem Papier umhüllten Bürette zu, erhitzt etwa 3 Minuten, wodurch die Flüssigkeit sich wieder entfärbt, lässt 2 Minuten abkühlen, tröpfelt wieder Chlorwasser zu und fährt so fort, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Chlorwasser nicht mehr färbt. — Dauern die Versuche mehrere Stunden, so titrirt man das Chlorwasser zuletzt nochmals und legt den mittleren Gehalt der Berechnung zu Grunde. — Alkalische Flüssigkeiten sind mit Salzsäure etwas anzusäuern. Eisenoxydul, Manganoxydul, Jod und organische Materien dürfen nicht zugegen sein. Mutterlaugen, welche durch letztere gelb gefärbt sind, verdampft man am besten zur Trockne, glüht gelinde, behandelt den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Beim Abdampfen der Lösungen zur Trockne muss kohlensaures Natron zugesetzt werden, weil Chlor- und Brommagnesium dabei Chlor- und Bromwasserstoff entweichen lassen.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 33. 303. Journ. f. prakt. Chem. 54. 293, ebenfalls zur Bestimmung in Mutterlaugen etc. vorgeschlagen und anzuwenden.

II. Trennung des Broms von den Metallen.

Die Brommetalle werden genau so wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt, und zwar lassen sich sämmtliche bei Chlor unter a. — d. angeführte Methoden anwenden. Bei Zerlegung von Bromverbindungen durch Schwefelsäure (vergl. §. 141. II. d.) nehme man keine Platintiegel, indem diese durch das freiwerdende Brom angegriffen würden, sondern Porzellantiegel.

Anhang: Bestimmung des freien Broms.

§. 144.

Hat man Brom in wässeriger Lösung, oder entwickelt es sich gasförmig, so kann man genau so verfahren wie bei der Bestimmung des freien Chlors (§. 142). — Eine weitere Methode ist von Williams*) vorgeschlagen worden. Sie gründet sich darauf, dass freies Brom, auf Terpentinöl wirkend, entfärbt wird, indem es, Wasserstoff substituirend, in die Verbindung eintritt. 34 Thle. Terpentinöl (1 Aeq.) entfärben 79,97 Thle. (1 Aeq.) Brom. Als Probeflüssigkeit dient eine Lösung von völlig reinem Terpentinöl in absolutem Alkohol. Man löse 20 Grm. des Oeles mit Alkohol zu 200 CC. auf. Die das freie Brom enthaltende Flüssigkeit befinde sich in einem Stöpselglase. Man tröpfelt von der Probelösung zu, schüttelt, tröpfelt wieder zu etc. bis Entfärbung eingetreten. Je 34 CC. entsprechen 8 Grm. Brom. Für kleine Brommengen muss die Probelösung verdünnter angewendet werden. Die von Williams angeführten Resultate sind befriedigend.

Die Bestimmung freien Broms neben Bromwasserstoff oder Brommetallen geschieht wie bei Chlor angegeben (§. 142 am Ende). — Bei Zusatz von Ammon zu Brom ist Vorsicht nöthig. Soll flüssiges Brom durch Ammon in Bromammonium übergeführt werden, so übergiesst man dasselbe in einem geräumigen Kolben mit ziemlich viel Wasser und setzt dann das Ammon durch eine Trichterröhre zu. Das entweichende Stickgas leitet man mittelst eines Schenkelrohrs durch verdünntes Ammon, mischt zuletzt beide Flüssigkeiten und verfährt wie oben. Auf diese Art beugt man mit Sicherheit jedem Verlust vor.

---

*) Chem. Gaz. 1854. 432, auch Journ. f prakt. Chem. 64. 440.

§. 145.

3. Jodwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Hat man Jodwasserstoffsäure in Lösung, so fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd und verfährt genau wie bei Chlorwasserstoffsäure (§. 141). Eigenschaften des Jodsilbers §. 94. 3. Resultate völlig genau.

b. Eine andere, zuerst von Lassaigne angegebene Methode, die jedoch lediglich bei Scheidungen der Jodwasserstoffsäure von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Anwendung zu kommen pflegt und für diesen Zweck hohen Werth hat, ist folgende: Man versetzt die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung mit Palladiumchlorürlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt den braunschwarzen Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet bei einer Temperatur von etwa 70 bis 80° C., bis der Niederschlag constantes Gewicht zeigt. Man kann das Trocknen sehr beschleunigen, wenn man nach dem Auswaschen das Wasser mit etwas Alkohol und diesen mit ein wenig Aether verdrängt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 94. 3. Die Methode giebt bei behutsamem Trocknen sehr befriedigende Resultate; trocknet man hingegen nahe bei 100° C., so riecht der Niederschlag nach Jod und man erleidet einen geringen Verlust.

Statt das Palladiumjodür zu trocknen und als solches zu wägen, kann man dasselbe auch in einem Porzellan- oder Platintiegel (letzterer wird durch die Operation nicht angegriffen) glühen und aus dem rückbleibenden metallischen Palladium das Jod berechnen (H. Rose).

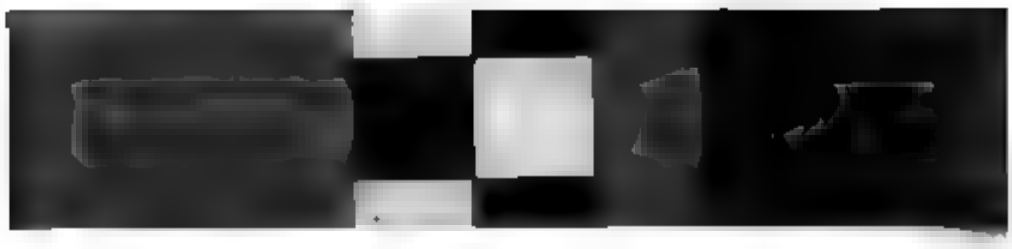
c. Kersting*) hat auf die Fällbarkeit des in Jodiden enthaltenen Jods durch Palladiumchlorür eine maassanalytische Bestimmung des Jods gegründet. Dieselbe erfordert:

α. Reine Jodkaliumlösung von genau $^1/_{1000}$ Jodgehalt. Um sie zu bereiten, löst man 1,308 Grm. geglühtes Jodkalium mit Wasser zu 1 Litre auf.

β. Saure Palladiumchlorürlösung von $^1/_{2370}$ Palladiumgehalt. Man löst 1 Theil Palladium in Königswasser unter Erwärmen auf, verdampft bei 100° C. zur Trockne, fügt 50 Thle. concentrirte Salzsäure und 2000 Thle. Wasser zu und lässt klar absitzen. Die genauere Gehaltsbestimmung geschieht mittelst der Jodkaliumlösung auf die sogleich zu beschreibende Weise.

γ. Die zu prüfende Jodidlösung. — Man löst die Jodverbindung, wenn möglich, in Wasser, bestimmt auf die sogleich zu schil-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 25.



dernde Weise den Jodgehalt annähernd, verdünnt danach die übrige Lösung bis zu einem ungefähren Jodgehalt von $^1/_{1000}$ und bestimmt sodann den Gehalt genau (siehe unten). —

Ist die Jodverbindung in Wasser unlöslich oder in Folge fremder Beimengungen zur directen Auflösung nicht geeignet, so destillirt man sie mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals und setzt das Erhitzen fort, bis sich Schwefelsäurehydratdämpfe zu entwickeln beginnen. Man trägt Sorge, dass man anfangs zu 20 bis 100 CC. Flüssigkeit etwa 20 CC. (jodfreie) englische Schwefelsäure setzt. Enthält das Destillat freies Jod, neben Jodwasserstoff, so setzt man 1 bis 2 Tropfen dünnen Stärkekleister*) zu, dann soviel wässerige schweflige Säure, bis die Blaufärbung eben verschwindet. Enthält es schweflige Säure (wie dies z. B. bei der Destillation jodhaltigen Urins mit Schwefelsäure der Fall ist), so fügt man ebenfalls 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister, dann vorsichtig Chlorkalklösung zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint, und vertreibt die blaue Färbung wieder durch 1 oder 2 Tropfen schwaches schwefligsaures Wasser. — Enthält die Lösung eine sehr grosse Menge freier Säuren, so sättigt man diese zum Theil mit Natronlauge.

Ausführung.

Man bringt 10 CC. der Palladiumlösung in ein weisses Medicinglas von 100 bis 200 CC. Inhalt, verdünnt etwas mit Wasser, verkorkt leicht und stellt das Glas in einen Topf mit Wasser von 60 — 100°C. — Nun giesst man aus der Bürette von der Jodkaliumlösung zu, schüttelt und erwärmt einige Secunden. Von der bald klar abgesetzten Flüssigkeit giesst man etwas in zwei Proberöhrchen ab, so dass beide etwa 2 Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun in das eine noch etwas Jodkaliumlösung tröpfelt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob dieselbe noch Bräunung hervorbringt. Man fügt nun in das Medicinglas wiederum Jodkaliumlösung, schüttet die Proben wieder hinzu, verfährt nach dem Schütteln und Klären wie zuvor, und setzt dies fort, bis eine neue Menge Jodkalium keine Färbung mehr erzeugt. Zuletzt prüft man eine filtrirte Probe, und wenn diese weder von Palladium noch von Jodkalium merklich gebräunt wird, so ist der Versuch beendigt. — Man ersieht leicht, dass man, sofern einmal zuviel Jodkaliumlösung sollte zugegossen worden sein, wieder 1 CC. Palladiumlösung zusetzen muss.

Zur anfänglichen genauen Gehaltsbestimmung der Palladiumlösung verfährt man ganz auf dieselbe Weise. — Je 100 CC. der verbrauchten Jodkaliumlösung (enthaltend 0,100 Jod) entsprechen 0,042 Grm. Palladium.

Nach Kersting's Versuchen sind auf diese Methode folgende Kör-

---

*) Kersting bereitet denselben durch Aufkochen von 1 Thl. Stärke, $^1/_{10}$ Thl. engl. Schwefelsäure und 24 Thln. Wasser.

per ohne nachtheiligen Einfluss: Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, ferner die neutralen Kali-, Natron-, Ammonsalze dieser Säuren, ebenso Chlorcalcium, Chlorzink, Bleizucker, Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Stärkekleister, Citronenöl. Auch Bromnatrium bei Gegenwart freier Essigsäure. — Störend wirken Bromnatrium bei Gegenwart freier Mineralsäuren, besonders beim Erhitzen, freie Alkalien, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Diese Substanzen lösen Jodpalladium auf, verhindern also die Fällung.

Die angeführte Methode ist in meinem Laboratorium geprüft worden und hat gute Resultate geliefert *). —

d. Methode von A. u. F. Dupré **). Das Princip dieser Methode ist dasselbe, welches bereits von Golfier-Besseyre ***) angewandt worden ist; es besteht darin, dass, wenn man zu einem Jodmetalle Chlorwasser (oder Chlornatronlösung) fügt, durch das erste Aeq. Chlor Jod in Freiheit gesetzt wird, welches dann durch 5 weitere Aeq. Chlor in Fünffach-Chlorjod übergeht. Während Golfier-Besseyre Stärkekleister zufügt, um den Uebergang zu erkennen, bedienen sich A. u. F. Dupré mit weit besserem Erfolge des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs, welche sowohl durch freies Jod, wie durch alle Verbindungen des Jods und Chlors intensiv violett gefärbt werden, die weniger als 5 Aeq. Chlor enthalten. — Um den Zweck zu erreichen, kann man zwei verschiedene Wege wählen.

α. Man versetzt einige Litre Wasser mit etwas Chlorwasser und bestimmt den Chlorgehalt der so entstandenen Flüssigkeit nach §. 142.

Man bringt jetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit (und zwar eine Quantität, welche nicht mehr als etwa 10 Milligrm. Jod enthält) in ein Stöpselglas, fügt einige Grammen reines Chloroform, oder reinen (schwefel- und schwefelwasserstofffreien) Schwefelkohlenstoff zu und lässt unter abwechselndem heftigem Schütteln so viel von der titrirten Chlorlösung allmählich eintröpfeln, bis die violette Farbe des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben verschwunden ist, welcher Punkt mit grosser Schärfe getroffen werden kann. 6 Aeq. verbrauchten Chlors entsprechen 1 Aeq. Jod. — Einfacher noch gestaltet sich die Methode, wenn man den Wirkungswerth des verdünnten Chlorwassers in der Art feststellt, dass man es erst auf eine bekannte Menge Jodkalium (etwa 10 CC. einer Lösung, welche in 1 CC. 0,001 Grm. Jod enthält, siehe §. 145. c. α.), dann auf die auf ihren Gehalt an Jodmetall zu prüfende Flüssigkeit wirken lässt. Die erstverbrauchte Menge Chlorwasser verhält sich alsdann zu der bekannten Menge Jod wie die zuletzt verbrauchte zu der unbekannten.

Sind die Jodmengen, welche vorhanden sind, so erheblich, dass man

---

*) Ueber Herapath's auf der Palladiumreaction beruhende colorimetrische Methode siehe Journ. f. prakt. Chem. 60. 318.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 365.

***) Schwarz, Anleitung zur Maassanalyse, 1853. S. 114.

die durch ausgeschiedenes Jod bedingte Färbung der Flüssigkeit schon so deutlich erkennen kann, so ist es fördernder, wenn man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erst dann zusetzt, wenn die entstandene Färbung durch weiteren Zusatz des Chlorwassers schon fast wieder verschwunden ist.

Dass bei dieser Methode alle Substanzen ausgeschlossen sein müssen, auf welche freies Chlor oder Jod wirken kann, versteht sich von selbst; es dürfen somit namentlich auch organische Materien nicht zugegen sein. Sind letztere — wie dies in Mutterlaugen gewöhnlich der Fall ist — anwesend, so wendet man am besten das Verfahren β an.

β. Man versetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit so lange mit verdünntem Chlorwasser von unbekanntem Gehalt, bis die Entfärbung des gleich anfangs zugesetzten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben eingetreten ist. Bei diesem Punkte ist alles Jod in JCl_3 übergegangen. Jetzt fügt man Jodkaliumlösung in mässigem Ueberschuss hinzu und erhält hierdurch für je 1 Aeq. JCl_3 6 Aeq. freies Jod, welches in der Jodkalium enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Man bestimmt nunmehr dieses in Freiheit gesetzte Jod nach §. 146, dividirt die gefundene Menge mit 6 und erfährt so den gesuchten Jodgehalt.

Ueber die Modificationen des Dupré'schen Verfahrens, welche durch die Anwesenheit von Brommetallen bedingt werden, siehe §. 169.

Das Verfahren eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Jodmengen. Die Controlanalysen, welche A. und F. Dupré mitgetheilt haben, entsprechen den strengsten Anforderungen *).

c. Methode, welche auf Abscheidung des Jods aus Jodwasserstoffsäure oder Jodmetallen durch Destillation mit Eisenchlorid beruht, nach Duflos.

Erhitzt man Jodwasserstoffsäure oder ein Jodmetall mit reiner Eisenchloridlösung in einem Destillirkolben, so entweicht alles Jod mit den Wasserdämpfen, während Eisenchlorür entsteht ($Fe_2Cl_3 + HJ = Fe_2Cl_2 + HCl + J$). Man fängt das übergehende Jod entweder in Jodkaliumlösung oder in einer gemessenen Menge einer titrirten Lösung von arsenigsaurem Natron auf und bestimmt seine Menge nach §. 146.

Zur Controle kann man, nach dem Vorschlage von Schwarz **), im Destillationsrückstande das entstandene Eisenchlorür mit Chamäleonlösung bestimmen. 2 Aeq. Eisen, welche im Zustande des Chlorürs vorhanden sind, entsprechen 1 Aeq. Jod. — Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, dass das Eisenchlorid frei von Chlor, von Salpetersäure und von Chlorür sein muss. Man bereitet es am besten aus Eisenoxyd

*) Weniger bequem ist die ähnliche Methode von Luca (Compt. rend. 37. 866. — Journ f. prakt. Chem. 61. 187), wobei man das Jodmetall mit titrirtem Bromwasser zersetzt und das Ende der Reaction daran erkennt, dass neu zugesetztes Chloroform bei Zusatz von mehr Bromwasser keine Färbung mehr annimmt. Vergl. auch Casaseca (Annal. de Chim. phys. 45. 482. — Liebig-Kopp's J. B. 1855. 790).

**) Dessen Anleitung zur Maassanalyse, Nachträge. 1853. S. 20.

d Salzsäure. Das Rohr, welches die Joddämpfe in die vorgeschlagene igkeit führt, braucht in letztere nicht einzutauchen.

Die von Moride angegebene Methode, Jod abzuscheiden, siehe ..).

II. Trennung des Jods von den Metallen.

Die Jodmetalle werden in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt. Will man in Jodalkalimetallen, welche freies Alkali enthalten, das Jod als Jodsilber fällen, so sättige man zuerst das freie Alkali beinahe ganz mit Salpetersäure, füge dann überschüssige Silberlösung und endlich Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zu. Fügt man von Anfang überschüssige Säure zu, so kann sich freies Jod ausscheiden, welches von Silberlösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird.

In Bezug auf die in Wasser unlöslichen Salze ist zu erwähnen, dass man viele zweckmässiger durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge zersetzt, als in verdünnter Salpetersäure löst, weil sich bei letzterem Verfahren leicht Jod ausscheidet. Dies gilt namentlich von Kupfer-, Palladium- und Quecksilberjodür. — Bei den in Wasser löslichen Verbindungen kann man das Jod auch als Palladiumjodür fällen. Endlich steht es fast in allen Fällen frei, in einer Portion der Verbindung die Basis zu bestimmen, indem man jene mit concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen zerlegt, in einer zweiten das Jod, indem man die Methode I. e. anwendet.

Anhang: Bestimmung des freien Jods.

§. 146.

1. Nach Bunsen*).

a. Princip. Die Grundlage und Theorie dieser einfachen, schönen und genauen Methode, auf welcher bekanntlich eine grosse Menge von Bestimmungsweisen beruhen, ist folgende:

α. Jod und schweflige Säure zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser zu Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure ($J + HO + SO_2 = JH + SO_3$); andererseits zersetzen sich aber auch Schwefelsäure und Jodwasserstoff in Jod, schweflige Säure und Wasser ($JH + SO_3 = J + HO + SO_2$). Welche von diesen Reactionen eintritt oder vorwaltend zur Geltung kommt, ist abhängig von den Concentrationsverhältnissen. Durch genaue Versuche hat nun Bunsen festgestellt, dass beim Zusammentreffen von Jod mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, welche nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente wasserfreie Säure enthält, nur die erste Reaction eintritt; es oxydirt demnach unter diesen Verhältnissen 1 Aeq. Jod 1 Aeq. schweflige Säure zu Schwefelsäure.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 265.

β. Bringt man somit eine unbekannte Menge Jod, in Jodkalium gelöst, mit einer überschüssigen Menge so verdünnter schwefliger Säure von bekanntem Gehalte zusammen und ermittelt die nicht oxydirte Portion, so erfährt man aus der Differenz die vom Jod zu Schwefelsäure oxydirte und somit auch die Menge des Jods.

γ. Den Gehalt der verdünnten Lösung von schwefliger Säure bestimmt man aber, indem man ermittelt, wieviel Jodlösung von bekanntem Gehalte man braucht, um die darin enthaltene schweflige Säure zu oxydiren.

b. Erfordernisse. Aus a. ergiebt sich, dass man zu dieser Bestimmung folgende Flüssigkeiten gebraucht.

α. *Jodlösung* von bekanntem Gehalt. — Man bereitet dieselbe, indem man 5 Grm. möglichst reines, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und Chlorcalcium längere Zeit hindurch getrocknetes Jod mit Hülfe einer concentrirten Lösung von reinem Jodkalium (dieselbe muss farblos sein und darf unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure keine braune Färbung zeigen) in einem 1 Liter fassenden Messkolben auflöst, Wasser zusetzt bis zu der Marke und umschüttelt bis zu gleichmässiger Mischung. — Da somit 1000 CC. dieser Lösung 5 Grm. Jod enthalten, so enthält 1 CC. 0,005 Grm. Jod. — Da aber das Jod meist kleine Spuren von Chlor enthält und dieses zwar ebenso auf schweflige Säure wirkt, wie Jod, aber ein anderes Aequivalent hat, so muss die Jodlösung noch geprüft werden, wie viel völlig reinem Jod ein Cubikcentimeter in seiner Wirkung entspricht. Ich komme auf diese Prüfung unter c. *β*. zurück.

β. *Lösung von schwefliger Säure*. — Man sättigt Wasser völlig mit schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, füllt die Lösung in Medicingläser, verstopft diese wohl und stürzt sie in Wasser um. — Von dieser gesättigten Lösung setzt man 35 bis 40 CC. zu 5000 CC. Wasser.

γ. *Lösung von Jodkalium*. Man löst 1 Gewichtstheil reines (jodsäurefreies) Jodkalium in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung darf weder beim Stehen an der Luft noch unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure eine Bräunung zeigen.

δ. *Stärkekleister*. Derselbe wird jedesmal frisch bereitet; er sei sehr verdünnt und fast ganz klar.

c. Vorbereitende Bestimmungen.

α. *Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Lösung der schwefligen Säure.*

Man misst mittelst der Pipette 50 CC. der verdünnten Lösung von schwefliger Säure ab, bringt sie in einen Kolben, setzt 3 bis 4 CC. Stärkekleister zu und lässt dann unter Umrühren aus der Quetschhahnbürette oder einer anderen so lange von der Jodlösung zutröpfeln, bis eben bleibende Blaufärbung eintritt.

Setzen wir den Fall, wir hätten zu den 50 CC. schweflige Säure gebraucht 12,5 CC. Jodlösung, so drücken die Zahlen 50 : 12,5 das Verhältniss zwischen Jodlösung und schwefliger Säure zwar annähernd, aber bei Weitem nicht so genau aus, als es sich feststellen lässt. Man lasse daher jetzt bei einem zweiten Versuche zuerst etwa 24 CC. Jodlösung aus der Pipette in einen Kolben ab, bringe 100 CC. der schwefligen Säure hinzu, wodurch die gelbe Färbung eben verschwindet, füge nunmehr 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann mit grosser Behutsamkeit noch so viel Jodlösung zu, dass bleibende Blaufärbung eben eintritt. Liest man jetzt ab, wie viel Jodlösung im Ganzen verbraucht worden, so erfährt man die Beziehung zwischen ihr und der schwefligen Säure mit grösster Genauigkeit. — Der Unterschied dieses Verfahrens von dem ersten liegt darin, dass man der schwefligen Säure dadurch, dass man sie sogleich in die Jodlösung einfliessen lässt, die Möglichkeit benimmt, ihren Gehalt durch Verdunstung oder Lufteinwirkung irgendwie zu ändern.

Setzen wir den Fall, die gefundene Beziehung sei 26 CC. Jodlösung zu 100 schwefliger Säure.

Die Festsetzung dieses Verhältnisses muss jeder Versuchsreihe vorausgehen, da sich die schwefligo Säure in ihrem Gehalte ändert, in Folge des oxydirenden Einflusses der Luft.

β. Genaue Feststellung des Jodgehaltes der Jodlösung (oder richtiger: Feststellung ihres Wirkungswerthes auf schweflige Säure etc., ausgedrückt in Gewichtstheilen reinen Jods).

Die genaue Feststellung des Gehaltes der Jodlösung ist das Fundament, auf welchem sowohl diese analytische Methode beruht, wie die ganze Summe der anderen, die damit im Zusammenhange stehen. Man hat daher bei Lösung der vorliegenden Aufgabe mit aller möglichen Sorgfalt zu verfahren. Von den verschiedenen Methoden, welche man wählen kann, um den Zweck zu erreichen, führe ich vier an, welche sämmtlich genaue Resultate liefern.

aa. *Feststellung mit reinem Jod.* Man wähle drei Uhrgläser *a*, *b* und *c*, welche alle auf einander passen; *b* und *c* sind zusammen genau gewogen worden. Man bringe in *a* etwa 0,5 Grm. des nach §. 65. 5. bereiteten reinen trockenen Jods, stelle es auf ein Stückchen Eisenblech und erhitze es gelinde, bis dicke Joddämpfe entweichen. Man bedecke jetzt *a* mit *b* und regulire die Erwärmung so, dass das Jod ganz oder fast ganz in *b* sublimirt. Man nehme *b* weg, so lange es noch etwas heiss ist, schwenke es einmal ein wenig durch die Luft, um die noch unverdichteten Joddämpfe und etwaige Spuren von Wasserdampf zu entfernen, bedecke *b* mit *c*, lasse unter dem Exsiccator erkalten, wäge und lasse dann die beiden Uhrgläser sammt dem abgewogenen Jod in ein geräumiges Becherglas gleiten, in welchem sich eine genü-

gende Menge Jodkaliumlösung befindet, so dass alles Jod klar gelöst wird. Man bringe jetzt von der schwefligen Säure eine 50 CC. Pipette nach der anderen hinzu, bis durch die letzte die Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Setzen wir den Fall, wir hätten 0,3 Grm. Jod abgewogen und 250 CC. schweflige Säure zugesetzt.

Man fügt jetzt 3 bis 4 CC. Stärkelösung und dann von der in der Bürette befindlichen Jodlösung (deren Gehalt festgestellt werden soll und deren Beziehung zu der schwefligen Säure bekannt ist) hinzu, bis bleibende Bläuung eben eingetreten ist. Nehmen wir den Fall, wir hätten gebraucht 5 CC. Jodlösung.

Die Berechnung ist nun ungemein einfach, sie lässt sich am kürzesten angeben, wenn ich die beispielsweise angenommenen Zahlen beibehalte.

100 CC. schweflige Säure entsprechen 26 CC. Jodlösung, 250 CC. also 65 CC. Ziehen wir von 65 CC. die Zahl der Cubikcentimeter Jodlösung ab, welche wir zuletzt noch zusetzen mussten, um den Ueberschuss der schwefligen Säure zu vernichten, nämlich 5, so erfahren wir, dass 60 CC. in ihrer Wirkung gleichwerthig sind mit der abgewogenen Menge reinen Jods, d. i. hier mit 0,300 Grm., oder 1 CC. der Jodlösung mit 0,005 Grm.

Diese Methode wende ich mit Vorliebe an und lasse sie auch im Laboratorium vielfach anwenden. Sie gelingt leicht und sicher, liefert sehr genaue und übereinstimmende Resultate und ist frei von allen Fehlern, welche aus der Annahme ungenauer Aequivalentzahlen anderer Elemente herrühren können.

bb. *Feststellung mit chromsaurem Kali.* Es ist dies die von Bunsen ursprünglich empfohlene Methode. Sie kommt mit der in aa. im Wesentlichen überein, unterscheidet sich aber darin, dass man das Jod nicht abwägt, sondern dass man eine bestimmte Menge dadurch in Freiheit setzt, dass man eine bekannte Menge Chlor in Jodkaliumlösung leitet. Die bekannte Menge Chlor erhält man aber durch Erhitzen einer abgewogenen Menge sauren chromsauren Kalis mit Salzsäure.

Man wägt etwa 0,35 Grm. reinsten sauren chromsauren Kalis, nachdem man es bei gelinder Hitze geschmolzen und hierdurch vollständig entwässert hat, ab und behandelt es genau nach der §. 130 d. β. angegebenen Weise mit reiner rauchender Salzsäure. Nach vollständigem Erkalten verfährt man mit der in ein Becherglas gespülten Flüssigkeit genau wie in aa. 1 Aeq. KO, 2 CrO_3, (148,67) entspricht 3 Aeq. Jod (380,64).

Diese Methode gelingt, richtig ausgeführt, sehr gut, verlangt aber grössere Geschicklichkeit als aa. Sie hat das Unangenehme, dass das Resultat abhängig ist vom Aequivalent des Chroms, wel-

ches bekanntlich nicht von allen Chemikern gleich angenommen wird.

cc. *Feststellung mittelst arseniger Säure.* Dieselbe beruht auf dem §. 127. 5. bereits besprochenen Principe. Man bereite sich eine Lösung von arsenigsaurem Natron von genau bekanntem Gehalte nach der in §. 142. 1. b. angegebenen Weise, indem man etwa 0,5 Grm. zu 250 CC. löst, bringt 50 CC. derselben in ein Becherglas, fügt 10 bis 20 CC. einer kalt gesättigten Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron zu, ferner etwas Stärkekleister, dann von der Jodlösung bis eben die Jodamylumreaction eintritt. 1 Aeq. arsenige Säure (99,00) entspricht 2 Aeq. Jod (253,76). Diese Methode, welche Fr. Mohr vorschlägt und warm empfiehlt, liefert ebenfalls gute Resultate.

dd. *Feststellung mit unterschwefligsaurem Natron.* Man wendet das in §. 146. 3. beschriebene Verfahren auf die vorliegende Jodlösung an.

Die Jodlösung bewahrt man am besten in kleineren Flaschen mit gut eingeriebenen Glasstopfen im Keller auf. Hat man einmal eine ganz richtige, so kann man mit ihrer Hülfe auf leichte Weise den Titre einer später dargestellten immer wieder feststellen. Man braucht zu dem Behufe nur die Beziehung jener und dieser zu gleichen Mengen derselben schwefligen Säure festzustellen.

d. Ausführung der Jodbestimmung.

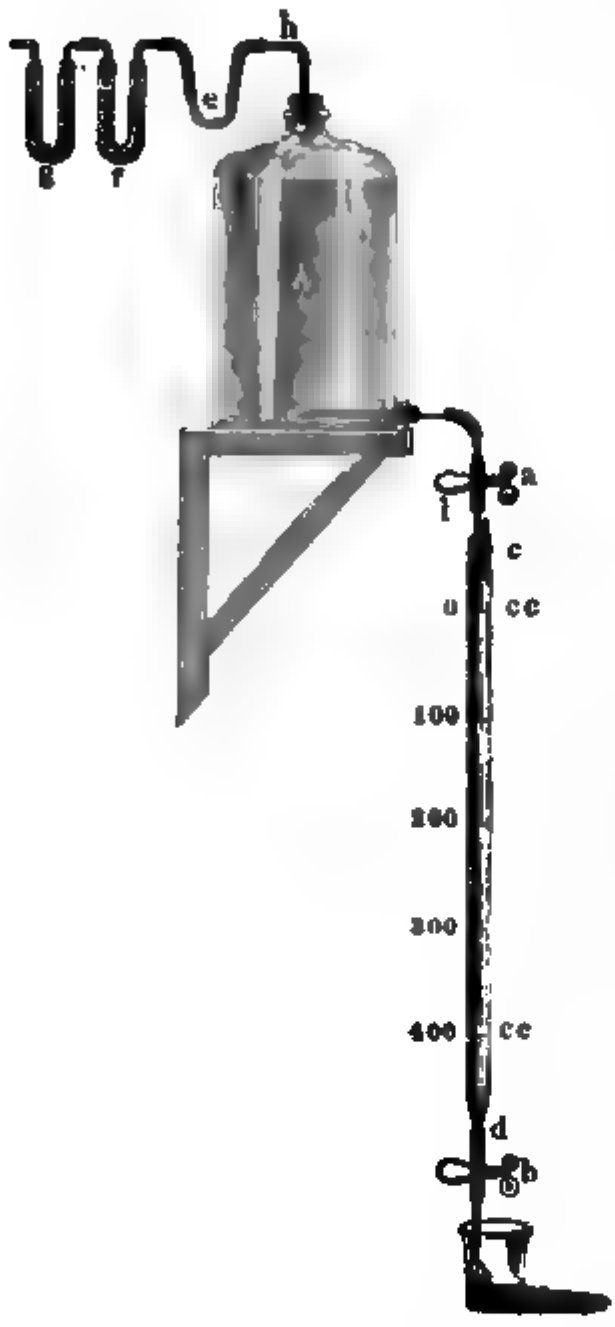
Man wägt das Jod, am besten in einem kleinen Kölbchen, ab und löst es in der nach b. γ. bereiteten Jodkaliumlösung (auf 0,1 Grm. Jod nimmt man etwa 5 CC. Jodkaliumlösung), fügt von der verdünnten schwefligen Säure eine Pipette nach der anderen zu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, dann Stärkekleister, endlich aus der Bürette Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis die Endreaction eintritt.

Man berechne jetzt die Cubikcentimeter Jodlösung, welche der verwandten schwefligen Säure entsprechen und ziehe davon die ab, welche man zum Vernichten der überschüssigen schwefligen Säure gebraucht hat. Die Differenz giebt alsdann die Cubikcentimeter Jodlösung an, in welcher genau eben so viel Jod enthalten ist, als in der der Prüfung unterzogenen Probe. Man braucht daher nur die Zahl der Cubikcentimeter mit dem bekannten Jodgehalt eines Cubikcentimeters zu multipliciren, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

Arbeitet man sehr viel nach den Bunsen'schen Verfahrungsweisen, so verursacht das Abmessen der schwefligen Säure mit der Pipette, mehr noch mit der Messflasche, unnöthigen Zeitaufwand. Man kann sich alsdann des auf folgender Seite befindlichen Apparates zum Abmessen der schwefligen Säure bedienen.

A ist eine möglichst grosse Flasche. Sie fasse z. B. 10 Liter. Man füllt sie fast mit Wasser voll, fügt 70 bis 80 CC. einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zu, schüttelt tüchtig und stellt die Flasche dann an ihren erhöhten Standort. Man verbindet die Röhre *h* mittelst des Kautschukschlauches *e* mit den Röhren *f* und *g*, und schiebt das unter dem Quetschhahne *a* befindliche Stück des kleinen Kautschukschlauches über das in die Röhre *c d* mündende Röhrchen, welches innen so zur Seite gebogen ist, dass die Flüssigkeit ruhig an der Röhrenwand herunterläuft. *g* enthält Phosphorstückchen zwischen Asbest, *f* Kalihydrat. Die Röhre *c d* ist mittelst zweier eiserner Ringe (welche hier nicht gezeichnet sind) oder auf eine sonstige beliebige Art an der Wand oder einem geeigneten Gestelle in lothrechter Richtung so befestigt, dass sie 10 bis 12 Centimeter absteht, und der 0-Punkt sich in der Höhe des Auges befindet. Sie ist von oben nach unten genau auf Ausfluss graduirt, und zwar genügt eine Eintheilung von 50 zu 50 CC. Diese Graduirung stellt man leicht her, indem man die Röhre bis an den 0-Theilstrich mit Wasser füllt, und mittelst des Quetschhahns *b* in eine genau auf Einguss graduirte Messröhre 50 CC. (oder auch in einen tarirten Kolben 50 Grm. von 4° C., oder 49,95 Grm. von 16° C.) ausfliessen lässt. Man bezeichnet jetzt den Flüssigkeitsstand in der Röhre *cd* mit einem Diamantstrich und fährt so fort, bis die Röhre ihrer ganzen Länge nach eingetheilt ist.

Fig. 94.



Der Gebrauch des Apparates ergiebt sich von selbst. Soll die Messröhre *c d* gefüllt werden, öffnet man den Hahn *a*, soll eine gemessene Menge schwefliger Säure abgelassen werden, den Hahn *b*. — Die ausfliessende Flüssigkeit lasse man ruhig an der Wand des Becherglases herabfliessen.

2. Mit arsenigsaurem Natron und Jodlösung, nach Fr. Mohr, etwas modificirt.

Man bedient sich der in 1. genannten Jodlösung von bekanntem Gehalt, ferner einer nach §. 142. 1. b. bereiteten Lösung von arsenigsaurem Natron, stellt die Beziehung zwischen der Jodlösung und der Lösung des arsenigsauren Natrons fest, wie es am angegebenen Orte beschrieben, bringt alsdann die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Probe mit einer abgemessenen etwas überschüssigen Menge der Arsenlösung zusammen, setzt Stärkekleister zu, auch doppelt kohlensaures Natron, und bestimmt endlich mit Jodlösung den Ueberschuss der arsenigen Säure. Zieht man von der der arsenigen Säure entsprechenden Jodlösung die zum Zurücktitriren verbrauchte ab, so erhält man als Rest die Cubikcentimeter Jodlösung, welche eben so viel Jod enthalten als die Probe, und somit auch das gesuchte Gewicht des Jods.

3. Mit unterschwefligsaurem Natron, nach Schwarz*).

Diese Bestimmungsweise beruht auf folgender Reaction: $2\,(NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5$. Um sie auszuführen, löst man 24,84 Grm. reinen krystallisirten unterschwefligsauren Natrons zu 1 Liter auf. 100 CC. dieser Lösung entsprechen alsdann 1,2688, d. i. $^1/_{100}$ Aeq. Jod. — Man fügt von dieser Lösung (welche nach Fr. Mohr**) ihren Titre nicht ändert) zur Auflösung des zu suchenden Jods in Jodkalium, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, fügt dann etwas dünnen, möglichst klaren Stärkekleister zu, wodurch Blaufärbung eintreten muss, und endlich wieder unterschwefligsaures Natron, bis die blaue Flüssigkeit eben entfärbt ist. Fr. Mohr hat bei Prüfung dieser Methode sehr genaue Resultate erhalten.

Enthält eine Flüssigkeit freies Jod neben gebundenem, so bestimmt man in einer Probe jenes nach 1, 2 oder 3, in einer zweiten aber die Gesammtmenge des Jods. Man fügt zu dem Ende entweder schweflige Säure zu bis zur Entfärbung, fällt dann mit Silberlösung (145. a.), digerirt die Fällung mit Salpetersäure, um möglichenfalls mit niedergefallenes schwefligsaures Silberoxyd zu entfernen, filtrirt dann ab etc., — oder man destillirt mit Eisenchlorid, wie in §. 145. e. angegeben.

*) Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge. 1853. S. 22.
**) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode. Zusatz zu Seite 332.

§. 147.

4. Cyanwasserstoffsäure*).

I. Bestimmung.

a. Hat man freie Blausäure in Lösung, so versetzt man dieselbe in ziemlich verdünntem Zustande mit salpetersaurer Silberlösung im Ueberschuss, fügt ein wenig Salpetersäure zu und bestimmt das niedergeschlagene Cyansilber nach §. 115. 3. — Soll auf diese Weise die Blausäure in Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser bestimmt werden, so fügt man nach Zusatz überschüssiger Silberlösung Ammon zu und übersättigt dann schwach mit Salpetersäure. Nur so wird aus diesen Flüssigkeiten alle Blausäure in Cyansilber übergeführt.

b. *Maassanalytische Bestimmung*, nach Liebig**). — Fügt man zu Blausäure Kali bis zur stark alkalischen Reaction, dann eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht erst dann eine bleibende Trübung von Cyansilber, oder — wenn man der Lösung einige Tropfen Kochsalzsolution zugefügt hat, was anzurathen ist — von Chlorsilber, wenn alles Cyan in Cyansilber-Cyankalium übergeführt ist. Der erste Tropfen Silberlösung, welcher weiter hinzukommt, erzeugt einen bleibenden Niederschlag. 1 Aeq. des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht somit genau 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure ($2\,KCy + AgO, NO_5 = AgCy, KCy + KO, NO_5$). — Zur Prüfung bedient man sich der Zehntellösung, welche im Liter 10,797 Grm. Silber enthält, 1 CC. entspricht alsdann 0,0054 Blausäure. Von officineller Blausäure mag man zur Prüfung 5 bis 10 Grm., von Bittermandelwasser dagegen etwa 50 Grm. anwenden. Nimmt man genau 5,4 oder 54 Grm., so drücken die Cubikcentimeter der Silberlösung, dividirt durch 10, beziehungsweise 100, unmittelbar die Procente an Blausäure aus. Bei officineller Blausäure bewirkt man durch Zusatz von Wasser (5 bis 8 Volumina) angemessene Verdünnung, auch das Bittermandelwasser verdünnt man etwas; ist es trübe, so setzt man Alkohol zu, bis die Trübung verschwindet.

Liebig hat mit dieser Methode bei Prüfung von Blausäure von verschiedener Verdünnung Resultate erzielt, welche mit den nach a. erhaltenen ganz übereinstimmten. — Ein Gehalt der Blausäure an Chlorwasserstoffsäure oder Ameisensäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht. Ein grosser Ueberschuss an Kali ist zu vermeiden.

Soll die Methode zur Bestimmung des Cyankaliums dienen, so macht man sich eine Lösung desselben von bekanntem Gehalt und verwendet

---

*) Ueber Herapath's colorimetrische Methode, welche auf der Intensität der Farbe einer Eisenrhodanidlösung beruht, vergl. Journ. f. prakt. Chem. 60. 242.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 77. 102.

eine abgemessene Menge, welche etwa 0,1 Grm. des Salzes enthält. Ist dasselbe durch Schwefelkalium verunreinigt, so setze man vor der Bestimmung einige Tropfen einer Cadmiumsalzlösung zu und filtrire das niedergefallene Schwefelcadmium ab,

c. *Maassanalytische Bestimmung nach* Fordos und Gelis*). Dieselbe beruht auf der von Serullas und Wöhler angegebenen Reaction freien Jods auf Cyankalium: $KCy + 2J + KJ + JCy$. Es entsprechen somit 2 Aeq. Jod = 253,76, 1 Aeq. Cyan = 26 oder 1 Aeq. Cyanwasserstoff = 27 oder 1 Aeq. Cyankalium = 65,11. Als Jodlösung bedient man sich am bequemsten der in §. 146 beschriebenen. Hat man freie Blausäure zu untersuchen, so versetzt man zunächst die Flüssigkeit vorsichtig mit Natronlauge, bis alkalische Reaction eintritt, fügt dann Selterser (kohlensäurehaltiges) Wasser zu, um einen etwaigen Ueberschuss von Alkali in Bicarbonat zu verwandeln, endlich Jodlösung, bis sich die zuvor farblose Flüssigkeit bleibend gelblich färbt. — Soll Cyankalium untersucht werden, so stellt man eine Flüssigkeit von bekanntem Gehalt dar und verwendet ein Volumen, in dem etwa 0,05 Cyankalium enthalten ist. Ein Zusatz von kohlensaurem Wasser ist auch hierbei erforderlich. Enthält das Cyankalium Schwefelkalium, so entsteht hieraus eine Unrichtigkeit. — Im Uebrigen liefert die Methode gute Resultate.

d. Die Methode von C. Mohr beruht auf dem §. 119. 4. d. angegebenen Principe und kann, da die Umsetzung keine unter allen Verhältnissen gleichmässige ist, nicht empfohlen werden.

II. Trennung des Cyans von den Metallen.

a. *In löslichen Cyanmetallen* (ausgenommen Cyanquecksilber).

Man versetzt mit Silberlösung im Ueberschuss, fügt alsdann Salpetersäure zu bis zur sauren Reaction und verfährt wie in I. a. Die Basen bestimmt man im Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Silbersalzes; siehe Abschnitt V.

b. *In unlöslichen Cyanmetallen, die sich leicht in verdünnter Salpetersäure lösen.*

Man löst dieselben durch Schütteln mit höchst verdünnter Salpetersäure in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase, fügt salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und verfährt wie in II. a.

c. *In allen Cyanverbindungen, aus denen sich das Cyan als Cyanwasserstoff durch Erhitzen mit Salzsäure vollständig austreiben lässt.*

Man erhitzt mit Wasser in einem kleinen Destillirkolben und lässt in denselben aus einer in den Stopfen eingepassten Quetschhahnbürette

*) Journ. de Chim. et de Pharm. 23. 48. — Journ. f. prakt. Chem. 59. 255.

[illegible] stark vorwaltet.
[illegible] ihren Tubulus
[illegible] Rohr. Die Vorlage
[illegible] Nach beendigtem

[illegible] Umstande, und zwar ent-
[illegible] in Säure und Fällung.
[illegible] oder nach der Methode
[illegible] Metalle kann man statt
[illegible] Säure oder durch Kochen
[illegible] Falle scheiden sich die
[illegible] Eisenoxyd, während Cyan-

[illegible] mit Schwefelwasserstoff und be-
[illegible] entstandene Cyanwasserstoff-
[illegible] auch sehr gut in einer ande-
[illegible] ren Stickstoffbestimmung er-

[illegible] (Ferrocyan- etc. Verbin-

[illegible] *des Ferro- und Ferridcyans.*

[illegible] Schüler, Herrn E. de Haen
[illegible] Thatsache, dass eine mit Salzsäure
[illegible] (in der somit freie Ferrocyan-
[illegible] Zusatz von übermangansaurem Kali
[illegible] verbindung. Nimmt man diese
[illegible] Flüssigkeit vor, welche etwa 0,2
[illegible] CC. enthält, so giebt sich das Ende
[illegible] der rein gelben Lösung in eine ent-
[illegible] deutig zu erkennen.

[illegible] Flüssigkeiten von bekanntem Gehalt,

[illegible] Ferrocyankalium;

[illegible] übermangansaurem Kali.

[illegible] durch Auflösen von 20 Grm. vollkommen
[illegible] reinen Ferrocyankalium in Wasser, so
[illegible] 1 Liter beträgt. Jeder CC. enthält
[illegible] Letztere verdünnt man so, dass man zu

10 CC. der Blutlaugensalzlösung den Inhalt einer Bürette nicht ganz verbraucht.

Um nun zunächst den Wirkungswerth der Chamäleonlösung auf Ferrocyankalium festzustellen, misst man mittelst einer kleinen Pipette 10 CC. der Blutlaugensalzlösung (enthaltend 0,200 Grm.) ab, verdünnt mit etwa 250 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an, stellt auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung ein, bis die eintretende rothgelbe Färbung der Flüssigkeit die vollendete Ueberführung zu erkennen giebt*). Wiederholt man den Versuch mehrmals, so erhält man stets sehr genau übereinstimmende Resultate. Diese rasch auszuführende Prüfung muss, der Veränderlichkeit der Chamäleonlösung halber, jeder neuen Versuchsreihe vorangehen.

Soll nun etwa ein käufliches Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Ferrocyankalium geprüft werden, so löst man 5 Grm. zu 250 CC. auf, nimmt 10 CC. der Lösung und prüft wie angegeben. Hat man bei der Feststellung des Wirkungswerthes der Chamäleonlösung 20 CC. gebraucht und genügen jetzt 19 CC., so belehrt der Ansatz: $20:0{,}200 = 19:x$ über den Gehalt von 0,200 Grm. des geprüften Blutlaugensalzes an reinem Ferrocyankalium. — Dass man diese kleine Rechnung noch ersparen kann, wenn man die Chamäleonlösung so verdünnt, dass genau 50 CC. 0,200 Ferrocyankalium entsprechen, liegt auf der Hand; denn in dem Falle bezeichnen die halben Cubikcentimeter direct die Procente.

Anstatt den Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit reinem Ferrocyankalium festzustellen, was ich jedoch entschieden vorziehe, kann man ihn auch nach einer der in § 112. 2. angegebenen Methoden bestimmen, und hat in dem Falle zu beachten, dass 2 Aeq. mit seinem Krystallwasser berechneten Blutlaugensalzes = 422,44, 2 Aeq. zu Oxydul gelösten Eisens = 56 und 1 Aeq. mit Hydrat- und Krystallwasser berechnete Oxalsäure = 63, in ihrem Verhalten zu Chamäleonlösung einander gleichwerthig sind.

Soll das besprochene Verfahren auf lösliche Ferridcyanverbindungen angewendet werden, so reducirt man solche zu Ferrocyanmetallen, säuert an und bestimmt nach a. Am besten gelingt die Reduction auf folgende Weise. Man versetzt die abgewogene Menge Ferridcyanmetall mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, kocht und fügt eine concentrirte Eisenvitriollösung allmählich und in kleinen Portionen zu, bis die Farbe des Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, dass sich Eisenoxydul-Oxyd niedergeschlagen hat. Man verdünne nunmehr auf 300 CC., mische, filtrire und nehme die Bestimmung in Proben zu 50 oder 100 CC. vor. Der Fehler, den man hierbei durch Nichtbeachtung des Raumes macht,

*) Um sich am Anfang, wenn man sich auf die Farbenänderung allein nicht verlassen will, die Ueberzeugung zu verschaffen, ob die Ueberführung wirklich vollendet ist, kann man wohl auch einen Tropfen auf einem Teller mit einem Tropfen Eisenchloridlösung zusammenbringen, der dadurch nicht mehr blau werden darf.

den der Niederschlag einnimmt, ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Sind die Ferro- oder Ferridcyanverbindungen unlöslich, aber — wie in den meisten Fällen — durch kochende Kalilauge vollständig zerlegbar, so kocht man die abgewogene Menge andauernd mit überschüssiger Kalilauge, fügt, falls Ferridcyanmetalle mit im Spiele sind, Eisenvitriol zu und verfährt genau wie zuvor angegeben.

Statt des beschriebenen Verfahrens lässt sich zur Bestimmung des Ferridcyans auch folgende, ebenfalls in meinem Laboratorium und zwar von E. Lenssen ermittelte Methode anwenden. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn man Ferridcyankalium, Jodkaliumlösung und concentrirte Salzsäure zusammenbringt, sich für jedes Aequivalent Ferridcyankalium (329,5) 1 Aeq. Jod (126,88) ausscheidet $(Cfdy, H_2) + JH = 2(Cfy, H_2) + J$. Bestimmt man nun das freigewordene Jod nach der Bunsen'schen Methode (§ 146), so erfährt man die Menge des Ferridcyankaliums. In vier Versuchen erhielt Lenssen 99,22, — 101,7, — 102,1, — 100,5 statt 100.

b. *Methoden, welche auf Zerstörung des Cyans beruhen.*

α. Nach Bolley*). Man mischt die abgewogene Menge der getrockneten Cyanverbindung mit der drei- bis vierfachen Quantität eines aus 3 Thln. schwefelsaurem und 1 Thl. salpetersaurem Ammon bestehenden Gemenges in einem Porzellanmörser, bringt das Pulver in eine kleine tubulirte Retorte, spült den Mörser etc. mit dem Ammonsalzpulver nach, fügt an den Hals der Retorte eine Vorlage ohne Dichtung an und erhitzt unter Umschwenken über einer Weingeistlampe. Schon bei mässiger Hitze erfolgt unter Verglimmen eine vollständige Zersetzung, indem sich alles Cyan in Form von Cyanammonium und von dessen Zersetzungsproducten verflüchtigt, während die Metalle als schwefelsaure Salze zurückbleiben. Da in die Vorlage Spuren letzterer übergerissen sein können, so dampft man die darin enthaltene Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen ab, verflüchtigt (wenn es passend erscheint) die Ammonsalze und nimmt den Rückstand mit etwas Salpetersäure auf. — Den Inhalt der Retorte löst man in Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Salpetersäure, und trennt alsdann in der klaren Lösung die Metalle nach den Methoden des fünften Abschnittes. — Bolley giebt an, dass er auf diese leichte Art bei Zerlegung verschiedener Ferro- und Ferridcyanverbindungen genau übereinstimmende Resultate erhalten habe.

β. Die Doppelcyanüre der Platinmetalle mit Alkalimetallen zerlegte Claus**) mit gutem Erfolg, indem er 1 Thl. des Salzes mit 4 Thln. salpetersaurem Quecksilberoxydul gemengt, portionenweise im bedeckten Platintiegel erhitzte. Die Masse verpufft schwach; im Rückstande lässt

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 254.
**) Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1855. 816.

sich nach Verflüchtigung des Quecksilberoxyds das Platinmetall wie das Alkali leicht bestimmen.

γ. Die Bestimmung des Stickstoffs und Kohlenstoffs (des Cyans) in solchen Verbindungen ist nach den Methoden der organischen Elementaranalyse auszuführen (siehe Abschnitt VI.).

c. *Bestimmung der Alkalien, namentlich auch des Ammons, in löslichen Ferrocyanmetallen.*

Man versetzt die kochende Lösung mit einer Auflösung von Chlorkupfer in mässigem Ueberschuss, filtrirt das niedergeschlagene Ferrocyankupfer ab, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Kupfer und bestimmt dann die Alkalien (Reindel*).

§. 148.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Den Schwefelwasserstoff bestimmt man im freien Zustande am leichtesten und mit grosser Genauigkeit mittelst Jods durch Maassanalyse; auch kann man den darin enthaltenen Schwefel in ein zur Gewichtsbestimmung sich eignendes Schwefelmetall oder in schwefelsauren Baryt überführen und deren Gewicht bestimmen.

a. Die maassanalytische Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von Jod ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Derselbe bediente sich alkoholischer Jodlösung. Da aber solche, in Folge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol, nach und nach ihren Gehalt ändert, so wendet man besser eine Auflösung von Jod in Jodkalium an. — Die Zersetzung erfolgt nach der Formel:

$$SH + J = JH + S.$$

1 Aeq. J = 126,88 entspricht 1 Aeq. SH = 17. Es ist dies aber, nach Bunsen, nur dann sicher der Fall, wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an Schwefelwasserstoff 0,04 Proc. nicht übersteigt, weshalb jede, die einen grösseren Gehalt hat, erst mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser so zu verdünnen ist, dass sie den angegebenen Concentrationsgrad nicht übersteigt.

Bei Bestimmung grösserer Schwefelwasserstoffmengen kann man die nach §. 146 bereitete Jodlösung geradezu anwenden, bei Prüfung schwacher Lösungen, z. B. schwefelwasserstoffhaltiger Mineralwasser, wendet man dagegen besser eine fünfmal verdünntere Lösung an, welche im Cubikcentimeter ungefähr 0,001 Grm. Jod enthält.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 452.

Die Ausführung des Versuchs erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, einige Aufmerksamkeit. Man messe oder wäge zuerst eine gewisse Menge des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers ab, verdünne erforderlichen Falls nach Angabe, setze etwas dünnen Stärkekleister und dann unter stetem Umrühren oder Umschwenken so lange von der Jodlösung zu, bis eben bleibende Bläuung eintritt. Man erfährt so die Beziehung zwischen dem Schwefelwasserstoffwasser und der Jodlösung annähernd, aber noch nicht genau. Setzen wir den Fall, wir hätten gebraucht zu 220 CC. des Schwefelwasserstoffwassers 12,0 CC. einer Jodlösung, welche im CC. 0,000918 Grm. Jod enthält*). Man bringe jetzt fast die Menge Jodlösung in den Kolben, welche erforderlich ist, lasse dann das in geeigneter Weise nach Gewicht oder Maass später zu bestimmende Quantum Schwefelwasserstoffwasser einfliessen**), füge zu der jetzt farblosen Flüssigkeit Stärkekleister, dann Jodlösung bis zur Bläuung. Hierdurch vermeidet man den Verlust an Schwefelwasserstoff, der durch Verdunstung und Oxydation stattfindet. — In obigem Falle erforderten 256 CC. Wasser 16,26 CC. Jodlösung, d. i. berechnet auf 220 CC. Wasser 13,9 CC., somit 1,9 CC. mehr, als ohne Anwendung der empfohlenen Vorsicht. — Aber auch jetzt darf man, wenn mit so verdünnter Jodlösung gearbeitet worden ist, den Versuch noch nicht als beendigt ansehen; man muss vielmehr untersuchen, wieviel Jodlösung erforderlich ist, um einem, dem angewandten Schwefelwasserstoffwasser gleichen Quantum mit Stärkekleister versetztem schwefelwasserstofffreiem Wasser von gleicher Temperatur***) und möglichst ähnlicher Beschaffenheit, dieselbe Bläuung zu ertheilen, welche man bei dem Versuch hat gelten lassen, und dieses Quantum von dem abziehen, welches bei dem Versuche verbraucht worden ist. So mussten aus diesem Grunde im zuletzt erwähnten Falle von den verbrauchten 16,26 CC. Jodlösung 0,5 CC. abgezogen werden. Operirt man auf diese Weise, so sind die Resultate übereinstimmend und richtig (analytische Belege Nro. 86).

b. Nach Fr. Mohr, etwas modificirt. Man bringt die Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit mit einer etwas überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron, deren Gehalt mit Jodlösung festgestellt ist (142. b.), zusammen und fügt Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Man verdünnt auf 300 CC., filtrirt durch ein trockenes Filter, überzeugt sich in einer Probe durch Schwefelwasserstoffwasser, dass die Lösung noch arsenige Säure enthält und bestimmt dann in 100 CC., nach Zusatz gepulverten doppelt kohlensauren Natrons, den Rest der arsenigen Säure. Zieht man die zuletzt verbrauchte Jodlösung, nachdem man sie mit 3 multiplicirt hat (weil von den 300 CC. nur 100 dem Versuche unterwor-

*) Ich führe hier die Zahlen an, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers erhielt.

**) Vergl. analyt. Belege Nr. 86.

***) Ueber den wesentlichen Einfluss der Temperatur und einiger sonstiger Umstände vergl. analyt. Belege Nr. 85.

fen wurden) von der ab, welche der angewandten arsenigen Säure entspricht, so erhält man die dem vorhandenen Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Jodlösung. Bei der Berechnung hat man zu bedenken, dass jetzt 2 Aeq. Jod 3 Aeq. SH entsprechen, denn 1 Aeq. AsO_3 zersetzt einestheils 3 SH zu AsS_3 und 3 HO, anderntheils verlangt es 2 Aeq. Jod um in Arsensäure überzugehen.

Sehr verdünnte Schwefelwasserstofflösungen können nach diesem Verfahren nicht geprüft werden, da aus solchen das ausgeschiedene Schwefelarsen sich erst nach langer Zeit absetzt und ein sehr kleiner Theil immer gelöst bleibt *).

c. Man bringt das Schwefelwasserstoffwasser mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron zusammen, fügt Salzsäure zu, lässt absitzen und bestimmt das Schwefelarsen nach §. 127. Resultate bei irgend gehaltreicherem Schwefelwasserstoffwasser genau (analytische Belege Nro. 86), bei sehr verdünntem dagegen zu niedrig, weil etwas Arsensulfür gelöst bleibt. Bei Analyse des Weilbacher Wassers lieferte mir daher diese Methode nur 0,006621 und 0,006604 pro M., während zu derselben Zeit der Quelle entnommenes Wasser mit Jod titrirt 0,007025 pro M. SH ergeben hatte. — Statt der arsenigen Säure kann man sich zum Fällen auch des Kupferchlorids oder einer Silberlösung bedienen und in dem abfiltrirten Schwefelkupfer den Schwefel als schwefelsauren Baryt (nach §. 148. II.), oder in dem Schwefelsilber das Silber als Chlorsilber bestimmen. Bei Anwendung von Kupferchlorid fallen bei sehr verdünnten Flüssigkeiten die Resultate ebenfalls etwas zu niedrig aus, — ob dies auch bei Silberlösung der Fall, darüber fehlen mir specielle Erfahrungen. Als geeignetste Silberlösung empfiehlt Lyte**) eine Auflösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron, die man mit einigen Tropfen Ammon versetzt hat.

Bei Mineralwassern ist die Methode a. immer vorzuziehen, wenn ihre Genauigkeit nicht durch Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze beeinträchtigt wird.

d. Entwickelt sich Schwefelwasserstoff in gasförmigem Zustande, so leitet man ihn am besten erst durch mehrere U-förmige Röhren, welche eine alkalische Auflösung von arsenigsaurem Natron enthalten, dann durch ein auf dem Ausgang der letzten Röhre befestigtes Rohr, welches mit Natronlauge getränkte Glasscherben enthält, mischt zuletzt die Flüssigkeiten und verfährt nach b. oder c.

---

*) Schwefelwasserstoffwasser, welches im Litre 0,003 SH enthielt, gab mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure erst nach 12 Stunden einen abfiltrirbaren Niederschlag.

**) Compt. rend. 43. 765.

II. Abscheidung und Bestimmung des Schwefels in seinen Verbindungen mit Metallen.

1. Methoden auf trockenem Wege.

a. *In sämmtlichen Schwefelverbindungen, welche beim Erhitzen keinen Schwefel verlieren.* Man mengt die abgewogene, gepulverte Substanz mit 3 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natron und 4 Thln. Salpeter mit Hülfe eines alsdann mit kohlensaurem Natron abzuspülenden runden Glasstabes, erhitzt das Gemenge in einem Platin- oder auch Porzellantiegel (der aber etwas angegriffen wird) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum Schmelzen, erhält es eine Zeit lang darin, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrat, welches allen Schwefel als schwefelsaures Alkali enthält, die Schwefelsäure nach §. 132. Das ungelöst gebliebene Metall, Metalloxyd oder kohlensaure Salz bestimmt man je nach Umständen entweder durch directe Wägung oder auf eine sonstige geeignete Weise.

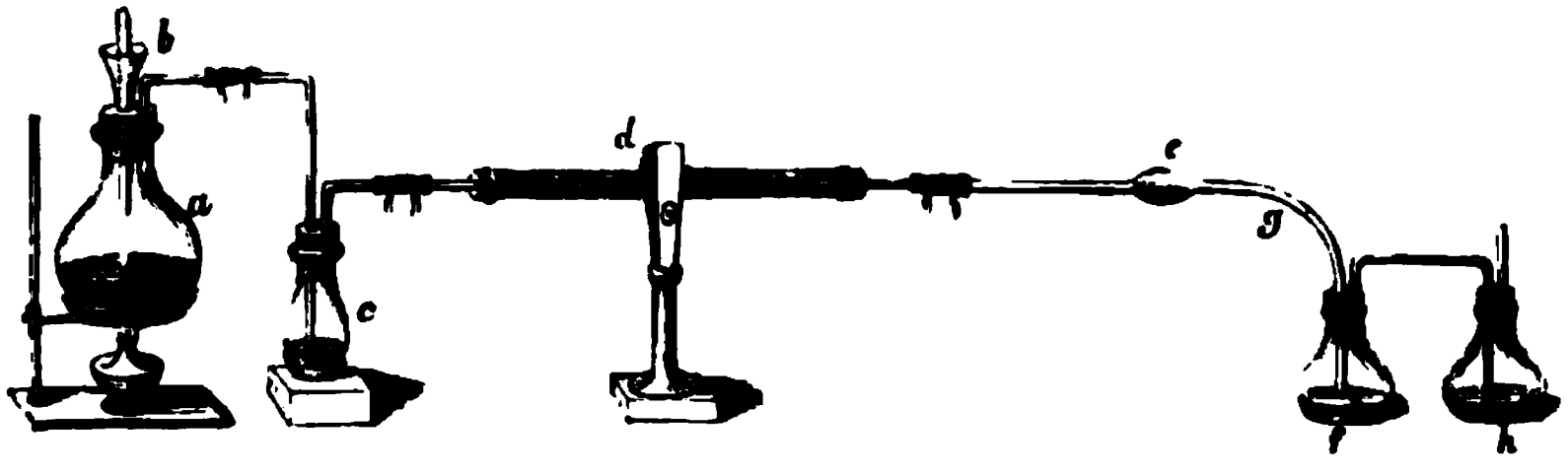
b. *In Schwefelmetallen, welche beim Erhitzen Schwefel verlieren.* Man mengt die fein gepulverte Verbindung mit 4 Thln. kohlensaurem Natron, 8 Thln. Salpeter und 24 Thln. reinem, völlig trockenem Kochsalz und verfährt wie in a., — oder man mischt die sehr fein zerriebene Substanz mit 3 Thln. reinem kohlensauren Natron und 3 Thln. reinem chlorsauren Kali, bringt das Gemenge in ein hinten zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase, füllt den vorderen Theil des Rohres mit kohlensaurem Natron, dem nur wenig chlorsaures Kali beigemischt ist, und erhitzt das Rohr in einem Verbrennungsofen nach Art einer Elementaranalyse. Mit der geglühten Salzmasse verfährt man nach a. (Kemp). Dass sich in der Lösung Kieselsäure aus dem Glase befinden muss, liegt auf der Hand.

c. *In Sulfosalzen von complicirterer Zusammensetzung* (nach Berzelius und H. Rose).

Man bedient sich des folgenden oder eines ähnlich construirten Apparates:

a ist ein Kolben, aus welchem Chlor in langsamem Strome ent-

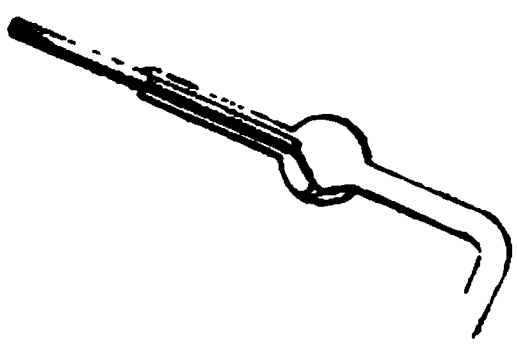
Fig. 73.



wickelt wird *); durch *b* kann man (was jedoch bei Anwendung der in der Anmerkung empfohlenen Chlormischung nicht nöthig ist) Salzsäure nachfliessen lassen. *c* enthält concentrirte Schwefelsäure, *d* Chlorcalcium. Beide dienen, um das Chlorgas zu trocknen. *e* ist die zur Aufnahme der Substanz bestimmte Kugelröhre, sie taucht bis beinahe auf die Oberfläche des in *f* enthaltenen Wassers (bei Anwesenheit von Antimon schlägt man statt des Wassers eine Auflösung von Weinsäure in verdünnter Salzsäure vor). *f* verbindet man endlich mit *h* und lässt das Verbindungsrohr bis auf den Boden der in letzterem vorgeschlagenen Flüssigkeit reichen; das aus *h* austretende Chlorgas leitet man in Kalkmich, Alkohol oder zum Fenster hinaus.

Sobald der Apparat zugerichtet ist, wägt man die Substanz in einem engen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen und bringt sie aus diesem mit der Vorsicht in die Kugel *e*, dass die Röhrenansätze rein bleiben (siehe Fig. 74). Wenn der Apparat mit Chlor gefüllt ist, verbindet man *e* mit *d* mittelst eines vulkanisirten Kautschukrohres und lässt nun das Chlor erst in der Kälte auf das Schwefelmetall einwirken. Sobald keine Veränderung mehr stattfindet, erhitzt man die Kugel ganz gelinde und sorgt auch, indem man die Röhre *g* warm hält, dass sie sich nicht etwa durch den Sublimat eines flüchtigen Chlormetalles verstopft. — Die Schwefelverbindung wird durch das Chlor völlig zerlegt, die Metalle gehen in Chlormetalle über, welche theils in der Kugel zurückbleiben, theils — sofern sie flüchtig sind, wie Chlorantimon, Chlorarsen, Quecksilberchlorid — in die Vorlage übergehen, der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorschwefel, welcher in die Flasche *f* fliesst. Mit dem Wasser in Berührung kommend, zerlegt er sich anfänglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, unter Abscheidung von Schwefel. Die unterschweflige Säure zerfällt ihrerseits in Schwefel und in schweflige Säure, und diese geht durch Einwirkung des Chlorwassers in *f* in Schwefelsäure über. Das Endresultat der Zersetzung ist demnach Schwefelsäure und mehr oder weniger abgeschiedener Schwefel. Die Operation ist beendigt, wenn aus der Kugel nichts mehr — als etwa Eisenchlorid, dessen vollständige Abtreibung man nicht abzuwarten braucht — abdestillirt. Man erwärmt alsdann die Röhre *e* von der Kugel nach dem gebogenen Ende zu und bewirkt so, dass aller Chlorschwefel nach *f* übergeht, lässt den Apparat noch eine kurze Weile zusammen, schneidet alsdann die Röhre *e* unter der Biegung bei *g* ab und verschliesst das abgeschnittene, einen

Fig. 74.



*) 18 Thle. fein zerriebenes Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem Braunstein vermischt, werden mit einer völlig erkalteten Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser auf einmal übergossen. Nach dem Umschütteln beginnt eine gleichmässige Chlorentwickelung, die — wenn sie abnimmt — durch gelindes Erhitzen beschleunigt wird.

Theil der flüchtigen Chlorverbindungen enthaltende Ende mit einer hinten zugeschmolzenen, innen befeuchteten Glasröhre, indem man diese darüber stülpt. Man lässt Alles 24 Stunden stehen, damit während dieser Zeit die flüchtigen Chlormetalle Feuchtigkeit anziehen und sich dann in Wasser ohne Erhitzung lösen, löst die in dem abgeschnittenen Röhrenende enthaltenen Chlormetalle in verdünnter Salzsäure, spült es aus, vereinigt diese Lösung mit dem Inhalte der Kolben *f* und *h*, erwärmt sehr gelinde, bis das freie Chlor verjagt ist, und lässt noch so lange stehen, bis der abgeschiedene Schwefel, welcher anfangs flüssig erscheint, erhärtet ist. Man filtrirt denselben auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Das Filtrat fällt man mit Chlorbaryum (§. 132) und erfährt so auch die Menge des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels. — In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, welche ausser dem Chlorbaryumüberschuss die flüchtigen Chlormetalle enthält, scheidet und bestimmt man diese nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Die in der Kugelröhre zurückgebliebene Chlorverbindung wird entweder als solche gewogen (Chlorsilber, Chlorblei) oder man löst sie, im Falle dies nicht zulässig ist (wie bei Kupfer, welches zum Theil als Chlorür, zum Theil als Chlorid zurückbleibt) in Wasser, Salzsäure, Königswasser oder einem anderen geeigneten Mittel und bestimmt das Metall, beziehungsweise die Metalle, nach den bereits angegebenen oder im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Um die Chlorsilber oder Chlorblei enthaltende Kugelröhre zurückwägen zu können, reducirt man die Chlormetalle zweckmässig durch Wasserstoffgas und löst dann die Metalle in Salpetersäure.

2. Methoden auf nassem Wege.

a. *Oxydation des Schwefels durch Sauerstoff abgebende Säuren* *).

α. Man wägt die Schwefelmetalle im fein gepulverten Zustande in einem kleinen auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab und wirft dasselbe in eine starke, ziemlich geräumige, mit einem Glasstopfen verschliessbare Flasche, welche eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge von rother, rauchender (von Schwefelsäure vollkommen freier) Salpetersäure enthält. Unmittelbar nach dem Hineinwerfen verschliesst man die Flasche. Wenn die am Anfang stürmische Einwirkung nachgelassen hat, schüttelt man ein wenig um, und wenn hierdurch keine neue Reaction entsteht und die Dämpfe in der Flasche sich verdichtet haben, nimmt man den Stopfen weg, spült ihn mit etwas Salpetersäure in die Flasche ab und erwärmt diese gelinde.

---

*) Bei Anwesenheit von Blei, Baryt, Strontian, Kalk, Zinn und Antimon ist die Methode b. der Methode a. vorzuziehen.

aa. Aller Schwefel ist oxydirt worden, die Flüssigkeit ist vollkommen klar *). Man verdünnt mit viel Wasser und bestimmt die gebildete Schwefelsäure nach §. 132. (Man versäume nicht, den Niederschlag vollständig mit heissem Wasser auszuwaschen und nach dem Wägen zu prüfen, ob durch verdünnte Salzsäure nichts aus dem Niederschlag aufgenommen wird.) Die im Filtrat befindlichen Basen trennt man vom überschüssigen Barytsalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden.

bb. Es schwimmt noch ungelöster Schwefel in der Flüssigkeit herum. Man fügt in kleinen Portionen chlorsaures Kali oder auch starke Salzsäure zu und digerirt längere Zeit im Wasserbade. Hierdurch gelingt es häufig, den Schwefel ganz zu lösen. Sollte dies nicht eintreten, und zeigt sich der abgeschiedene Schwefel rein gelb, so verdünnt man mit Wasser, sammelt den Schwefel auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und wägt ihn. Nachdem er gewogen, glüht man die ganze Menge desselben oder eine Probe, um beurtheilen zu können, ob derselbe rein war. Bleibt ein fixer Rückstand (gewöhnlich eingesprengter Quarz, Gangart etc., aber möglichenfalls auch schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt etc.), so ist dessen Gewicht von dem des unreinen Schwefels abzuziehen. In der von dem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die gebildete Schwefelsäure wie in aa. und addirt die daraus berechnete Schwefelmenge zu der direct gewogenen. Enthält der beim Glühen des Schwefels gebliebene Rückstand ein unlösliches schwefelsaures Salz, so ist dies nach §. 132 zu zerlegen und auch der darin enthaltene Schwefel zuzuzählen.

Bei Anwesenheit von Wismuth ist das Zufügen von chlorsaurem Kali oder von Chlorwasserstoffsäure nicht räthlich, da Gegenwart von Chlor dessen Bestimmung erschwert.

β. Man mengt das fein gepulverte Schwefelmetall durch Umschütteln in einem trockenen Kolben mit schwefelsäurefreiem chlorsauren Kali und fügt concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen zu. Den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase oder umgestülpten Kölbchen. Wenn alles chlorsaure Kali zersetzt ist, erwärmt man auf dem Wasserbade gelinde, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Je nachdem aller Schwefel gelöst ist oder nicht, verfährt man sodann nach *α*. aa. oder bb. Dass man im letzten Falle sogleich verdünnt und abfiltrirt, bedarf kaum besonderer Erwähnung. — Auch durch Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure und chlorsaurem Kali lässt sich die Oxydation des Schwefels bewirken.

---

*) Letzteres kann natürlich nur der Fall sein, wenn die Metalle abwesend sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden. Sind solche zugegen, so verfahre man nach bb., weil sich dann die vollständige Oxydation des Schwefels weniger sicher erkennen lässt.

γ. Statt der in α. und β. genannten Oxydationsmittel wendet man öfters auch nur starkes Königswasser an, doch gelingt dann eine vollständige Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure seltener.

b. *Oxydation des Schwefels durch Chlor in alkalischer Lösung*, nach Rivot, Beudant und Daguin*).

Man erhitzt das sehr fein gepulverte Schwefelmetall oder den Rohschwefel (denn auch zur Schwefelbestimmung in solchem eignet sich die Methode) mehrere Stunden lang mit schwefelsäurefreier Kalilauge (wodurch freier Schwefel, sowie die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons gelöst werden), und leitet dann Chlor in die Flüssigkeit. Der Schwefel oxydirt sich schnell zu Schwefelsäure, welche in Form schwefelsauren Kalis gelöst wird, während die in Oxyde verwandelten Metalle ungelöst bleiben. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird angesäuert und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (§. 132). Arsen und Antimon gehen als Säuren mit dem Schwefel in die alkalische Lösung über; nicht so vorhandenes Blei, es geht in Hyperoxyd über und bleibt vollständig ungelöst, daher die beschriebene Methode bei Anwesenheit von Schwefelblei besonders zu empfehlen ist. Bei Gegenwart von Schwefeleisen bildet sich erst schwefelsaures Kali und Eisenoxydhydrat, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in eisensaures Kali überzugehen beginnt. Sobald sich daher die Flüssigkeit roth zu färben anfängt, unterbricht man den Chlorstrom und erwärmt — um die Eisensäure zu zerstören — einige Augenblicke mit etwas Quarzpulver.

Bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens tritt zuweilen, namentlich bei Anwesenheit von Quarzsand, Eisenkies, Kupferoxyd etc. eine heftige Entwickelung von Sauerstoff ein. Wenn diese Zersetzung beginnt, widersetzt sie sich fast vollständig der oxydirenden Wirkung des Chlors. Man kann sie jedoch bei der Analyse dadurch verhindern, dass man die zu untersuchenden Substanzen aufs Feinste pulvert.

c. *Bestimmung des Schwefels in gelösten Schwefelmetallen der Alkalien und alkalischen Erden***).

α. Enthalten solche Salze keinen Ueberschuss an Schwefel, so verfährt man zur Bestimmung ihres Schwefelgehaltes am besten nach §. 148 I. b. oder c.

β. Enthalten sie überschüssigen Schwefel, so möchte die Methode II. b. am meisten zu empfehlen sein.

γ. Die Basen bestimmt man im einen wie im anderen Falle am besten in einer besonderen Portion, die man durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt.

---

*) Compt rend. 1853. 885. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 134.

**) Lösliche Schwefelmetalle, welche unterschwefligsaures oder schwefelsaures Salz enthalten, werden nach §. 168. analysirt.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 149.

1. Salpetersäure.

I. Bestimmung.

Wenn man freie Salpetersäure in einer Lösung hat, welche keine andere Säure enthält, so bestimmt man dieselbe am einfachsten maassanalytisch, indem man sie mit einer verdünnten Natronlauge von bekanntem Gehalt neutralisirt (vergl. den speciellen Theil, Abschnitt Acidimetrie). — Auch folgende Methode führt zum Ziel. Man versetzt die Lösung mit Barytwasser, bis die Reaction eben alkalisch geworden ist, verdampft die Lösung langsam an der Luft bis fast zur Trockne, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, wäscht den durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf den Ueberschuss des Barytwassers gebildeten kohlensauren Baryt aus, bestimmt in dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Baryt nach §. 101 und berechnet für je 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. Salpetersäure. — Die Genauigkeit der Resultate hängt ganz von der Ausführung ab. Man vermeide vor Allem einen grossen Ueberschuss von Barytwasser und sehe darauf, dass man die abgedampfte Flüssigkeit nicht eher filtrire, als bis ihre alkalische Reaction völlig verschwunden ist.

II. Trennung der Salpetersäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Salpetersäure.

Die Bestimmung der gebundenen Salpetersäure ist und bleibt eine schwierige Aufgabe. Mit ihrer Lösung haben sich in neuerer Zeit viele Chemiker beschäftigt. Ich muss von vornherein rathen, die Methode, welche man bei einer Untersuchung zu wählen gedenkt, vorerst an abgewogenen Mengen eines reinen salpetersauren Salzes wiederholt zu prüfen, auf dass man das Verfahren genau kennen lerne und sich zunächst die Geschicklichkeit erwerbe, ohne welche bei den zum Theil complicirten Methoden ein Gelingen nicht erwartet werden kann.

a. *Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen.*

α. Die Einwirkung freier Salpetersäure auf Eisenchlorür ist zuerst von Pelouze*) zur Bestimmung der Salpetersäure benutzt worden. Die

*) Journ. f. prakt. Chem. 40. 324.

Umsetzung erfolgt nach dem Schema: $6\,FeCl + KO, NO_5 + 4\,ClH = 4\,HO + KCl + 3\,Fe_2Cl_3 + NO_2$.

Pelouze benutzte diese Grundlage in der Art, dass er eine überschüssige bekannte Menge Eisenchlorür anwendet und den noch vorhandenen Rest mit Chamäleon bestimmt. Seine die Ausführung betreffende Vorschrift, welche ich in der Anmerkung mittheile *), giebt zuweilen gute, zuweilen unrichtige, nie ganz zuverlässige Resultate. Hierin stimmen Alle überein, die sich kritisch mit der Methode beschäftigt haben, vergl. Fr. Mohr **), Abel und Bloxam ***). Auch die vielfachen in meinem Laboratorium angestellten Versuche bestätigten es mir.

Als Gründe der mangelhaftigen Genauigkeit sind folgende zu nennen:

a. Vor Allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

b. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch sie mehr Chamäleonlösung reducirt, als ihrem Eisenoxydulgehalte entspricht, nur bei verdünnten Lösungen zu befürchten.

c. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat, bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschuss an Eisenchlorür zu besorgen.

d. Wohl auch dann und wann Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen, namentlich dann zu befürchten, wenn ein Theil des Eisenchlorürs sich oberhalb der Flüssigkeit in fester Gestalt absetzt.

Es ist mir jetzt gelungen, die Ausführung so zu modificiren, dass alle diese Fehlerquellen vermieden und Resultate erlangt werden, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit vollkommen befriedigend sind.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dass letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch etwa 1,5 Grm. feinen Clavierdraht (genau abgewogen) und setze etwa 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus, mittelst einer nur etwa 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch

---

*) Man löst 2 Grm. Clavierdraht in 80 bis 100 CC. reiner concentrirter Salzsäure unter Erwärmen in einem etwa 150 CC. fassenden Kolben auf, der durch einen eine eingepasste Glasröhre enthaltenden Stopfen verschlossen ist, bringt dann 1,2 Grm des zu prüfenden salpetersauren Kalis oder eine äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes hinzu und erhitzt, nach wieder aufgesetztem Kork, rasch zum Sieden. Nach 5 bis 6 Minuten giesst man die wieder hell gewordene Flüssigkeit in einen grösseren Kolben, verdünnt mit Wasser stark und verfährt nach §. 112. 2. a. —

**) Lehrbuch der Titrirmethode. I. 216.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX. p. 97, — auch Journ. f. prakt. Chem. 69. 262.

Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man auf ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zu erfolgter Lösung des Eisens. Man lasse jetzt im Wasserstoffstrome erkalten, verstärke letzteren und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dass darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung des Halses mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nunmehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkel gefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten fort. Hierbei ist zu beachten, dass man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen muss, dass sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Strom des Wasserstoffgases, auf dass nicht beim Wegnehmen der Lampe durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten, verdünnt mit Wasser stark und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung. 168 Eisen, welche durch die Salpetersäure aus Chlorür in Chlorid verwandelt worden sind, entsprechen 54 Salpetersäure. Die in den analytischen Belegen Nr. 87 mitgetheilten Versuche lieferten, bei Bestimmung der Salpetersäure in reinem Salpeter, 100,1 — 100,03 — 100,03 und 100,5 statt 100.

β. Nach Schlösing*).

Die folgende Methode, welche von Schlösing namentlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Taback gebraucht worden ist, kann — und dies ist ein sehr wichtiger Umstand — auch bei Anwesenheit organischer Stoffe angewandt werden. Dieselbe ist kein Vorschlag, sondern eine durch vielfältige Versuche bewährte Methode.

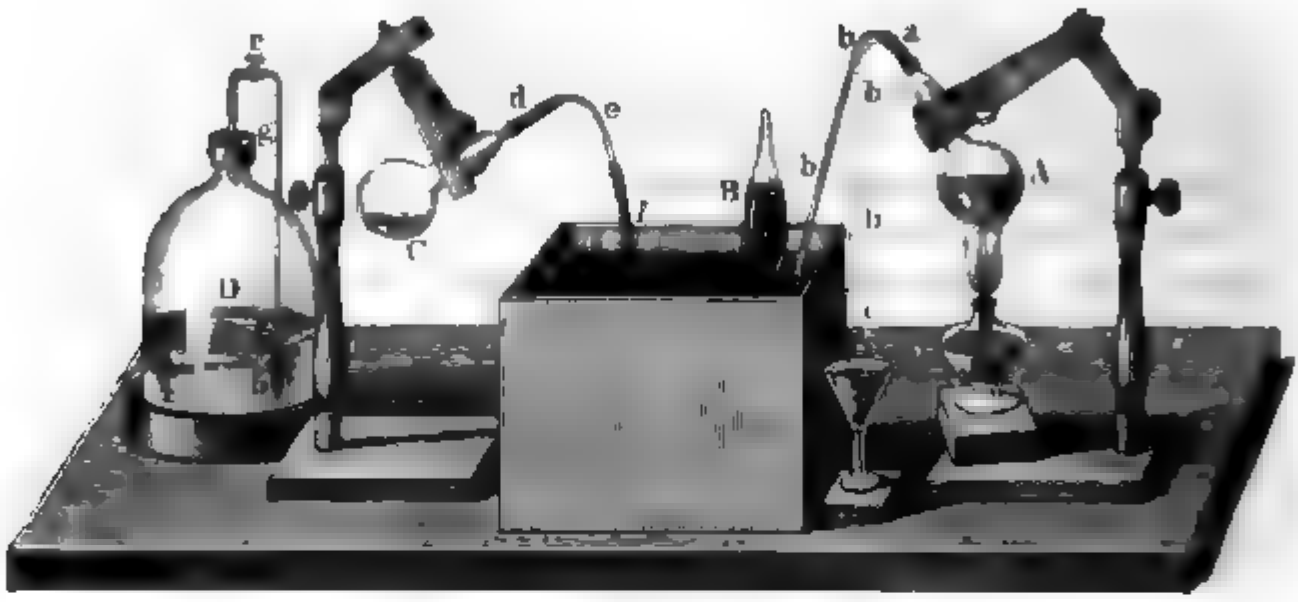
Sie erfordert den in Fig. 75 (a. f. S.) dargestellten Apparat.

Man bringt das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon *A*, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Kautschukröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird, *c* ist eine zweite mit *b* verbundene, 15 Cm. lange enge Kautschukröhre. — Man kocht die Lösung des Salzes, welche neutral oder alkalisch sein muss, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt, treibt durch die Wasserdämpfe alle Luft aus *A* und den Röhren, taucht zuletzt *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält, entfernt die Lampe, regulirt das Zurücksteigen durch Zusammendrücken des Schlauches *c* mit den Fingern und lässt, wenn die Eisenlösung fast absorbirt ist, noch 3 bis 4 Mal Salz-

*) Annal. de Chim. 3 sér. Tom. 40. 479, — auch Journ. f. prakt. Chem. 62. 142.

säure in getrennten Portionen zurücksteigen, um die Röhre, was unerläßlich nothwendig ist, ganz von Eisenchlorür zu befreien. Noch ehe Luft

Fig. 75.



in die Röhre dringen konnte, schliesst man *c* mit einem eisernen Quetschhahn, taucht *c* unter das Quecksilber der Wanne und führt ihr Ende unter die Glocke *B*. — Man setzt jetzt die Lampe wieder unter *A*, um die Reaction vor sich gehen zu lassen, ersetzt unmittelbar darauf den Quetschhahn durch den Druck der Finger und hebt diesen wieder auf, sobald sich ein Druck von innen nach aussen geltend macht. In etwa 8 Minuten ist die Reaction gewöhnlich beendigt; ist dies der Fall, so nimmt man *c* unter *B* weg. — *B* ist eine aus einem Vorstoss gemachte kleine Glocke. Sie muss das drei- bis vierfache Volumen des aufzufangenden Gases fassen; bei stürmischer Gasentwickelung wird es zuweilen nöthig, sie zur besseren Abkühlung der Dämpfe in der Wanne unterzutauchen. Der obere Theil von *B* ist so ausgezogen wie es Fig. 76 darstellt, auf dass ihr Hals später bequem in einen Kautschukschlauch geschoben und auch die Spitze leicht abgebrochen werden kann. Die Glocke wird zuerst mit Wasser gefüllt, um alle Luft zu entfernen, dann mit Quecksilber; zuletzt bringt man zuvor ausgekochte Kalkmilch mittelst einer gekrümmten Pipette hinein. Das in *B* eintretende Stickoxydgas wird durch letztere von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe soll nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst durch Sauerstoffgas in Salpetersäure zurückverwandelt werden. Der Ballon *C* enthält etwas Wasser; er ist durch das Kautschukrohr *d* mit dem Glasrohr *e* verbunden, welches an seinem anderen Ende die dünne, 10 Cm. lange Kautschukröhre *f* trägt.

Fig. 76.

Man erhitzt jetzt das in *C* enthaltene Wasser zum Kochen, bis durch *die Wasserdämpfe* alle Luft aus dem Ballon und den Röhren ausgetrie-

ben ist, verbindet *f* mit der Spitze der Glocke *B*, welche man mit dem Diamant zuvor ein wenig geritzt hat, und bricht dann das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, wobei gleichzeitig die kleine Menge in der Spitze haftender Kalkmilch herausgetrieben wird. Nimmt man aber jetzt die Lampe weg, so beginnt bald ein entgegengesetzter Strom, der das Stickoxydgas in den Ballon treibt. Geht dies zu schnell, so drückt man *f* mit den Fingern zusammen. Sobald die Kalkmilch in der Glocke fast bis an den Rand der Röhre *c* tritt, schliesst man *f* mit einem Quetschhahn. Man lässt jetzt, um auch den letzten Rest des Stickoxydgases nach *C* zu bringen, 20 bis 30 CC. reines Wasserstoffgas in die Glocke treten und auch dieses wie zuvor absorbiren. Jetzt schliesst man *f* mit dem Quetschhahn, entfernt sein Ende von der Spitze der Glocke, verbindet es dafür mit der Glasröhre *h* des Sauerstoffbehälters, öffnet dessen Hahn *r*, dann auch den Quetschhahn und lässt auf diese Weise Sauerstoff nach *C* treten. Sobald der Zweck erreicht, schliesst man *r*, trennt *h* und *f*, wartet eine Viertelstunde und bestimmt alsdann die regenerirte freie Salpetersäure mittelst ganz verdünnter Natronlauge (§. 215.).

Das Gelingen der Methode ist wesentlich bedingt durch vollständiges Austreiben der Luft aus *A* und *C*. Die Versuche, welche Schlösing als Belege angeführt hat, sind in hohem Grade befriedigend. Bei kleinen Salpetersäuremengen ist es vortheilhaft, die Menge des Eisenchlorürs beträchtlich zu vermehren. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure (unter 0,010 Grm.) wendet Schlösing einen etwas abweichenden Apparat an, in Betreff dessen ich auf die Originalabhandlung verweisen muss.

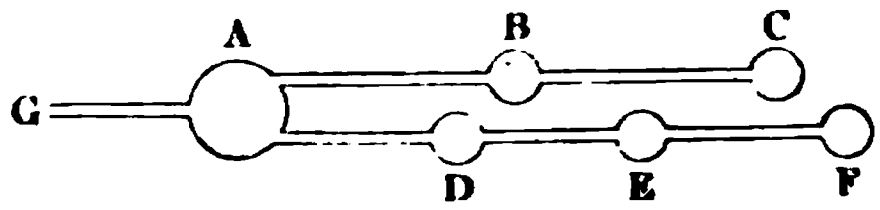
γ. Nach Ville*).

Die Grundlage dieses Verfahrens ist die, dass man das durch Eisenchlorür und Salzsäure aus dem salpetersauren Salze entbundene Stickoxydgas in Ammoniak überführt und letzteres in titrirter Säure auffängt, wie in §. 99. 3. Kleine Mengen Stickoxydgas (von 0,05 Grm. Salpeter oder weniger herrührend) werden in Ammoniak übergeführt, indem man sie, gemengt mit überschüssigem Wasserstoffgas, über fast zum Glühen erhitzten Platinschwamm leitet, — grössere, indem man das Stickoxyd, gemischt mit überschüssigem Schwefelwasserstoff, über fast rothglühenden Natronkalk streichen lässt ($NO_2 + 3\,HS + 2\,CaO = NH_3 + CaO, SO_3 + CaS_2$). Zur Verdeutlichung der Sache stelle ich den erforderlichen Apparat in Fig. 77 (a. f. S.) im Grundriss dar: *F* ist ein Apparat zur Entwickelung von Wasserstoff, *E* dessen Waschflasche, *D* ist zur Vornahme der Reaction des salpetersauren Salzes auf das Eisenchlorür bestimmt, *C* ist ein Schwefelwasserstoffapparat, *B* dessen Waschflasche. Die aus *B* und *D* kommenden Glasröhren führen in den Kolben *A* und tauchen dort unter

*) Compt. rend. 41. 989 und 987, auch Annal. der Chem. u. Pharm. 97. 123. — Liebig-Kopp's Jahresbericht 1855. 795.

etwas Quecksilber. Auf diesem liegen einige Stücke Chlorcalcium, um nach *A* gelangendes Wasser zurückzuhalten. Die aus *A* kommende Röhre

Fig. 77.



führt zu dem den Natronkalk enthaltenden, in einem Verbrennungsofen liegenden Rohr, welches später vorn mit einem Varrentrapp-Will'schen Absorptionsapparat verbunden wird, der eine gemessene Menge titrirter Säure enthält (§. 187.).

Ist Alles vorgerichtet, so bringt man in *D* eine Auflösung von Eisenchlorür in überschüssiger Salzsäure, wenigstens 100 Grm., bei Gegenwart von viel organischer Materie, wie bei Melasse z. B., selbst 300 bis 400 Grm. einer gesättigten Auflösung von Eisenchlorür, nebst 3 bis 4 Grm. concentrirter Salzsäure. Bei starkem Schäumen der organischen Materie setzt man etwas Butter zu. Man bringt nun das salpetersaure Salz in den Kolben *D*, lässt 10 Minuten lang Wasserstoff hindurchstreichen, um alle Luft zu verjagen, erhitzt nach einiger Zeit auch die Röhre mit Natronkalk und verbindet sie, sobald kein Wasserdampf mehr ausströmt — bei fortdauernder aber verlangsamter Wasserstoffentwickelung — mit der oben genannten Vorlage. Man setzt nun auch die Schwefelwasserstoffentwickelung in Gang und erhitzt kurz danach den Ballon mit den Salzen, in der Art, dass, wenn die Flüssigkeit in *D* ins Kochen kommt, etwa 3 bis 4 Centimeter des Natronkalks bereits zersetzt sind. Jetzt müssen sich die Blasen des Schwefelwasserstoffgases in raschem Strome folgen. Nach 10 Minuten langem Kochen stellt man die Schwefelwasserstoffentwickelung ein und leitet dann noch 4 bis 5 Minuten lang Wasserstoff durch den Apparat. Von dem Natronkalk müssen wenigstens 15 Centimeter unzersetzt bleiben. Nach beendigter Operation titrirt man den Inhalt der Vorlage wie in §. 99. 3.

Ville hat bei seinen mit salpetersaurem Kali ausgeführten Probeanalysen sehr befriedigende Resultate erhalten.

b. *Methode, welche auf der Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure beruht.*

Man löst die mit dem dreifachen Gewichte arseniger Säure gemischte Verbindung in concentrirter Salzsäure, verdampft zur Trockne, fällt die mit Ammon übersättigte wässerige Lösung mit einer Mischung von Salmiak und schwefelsaurer Magnesia und bestimmt die niederfallende arsensaure Ammon-Magnesia nach §. 127. 2. a. J. Stein. Resultate gut, vergl. anal. Belege Nr. 88.

c. *Methode, welche auf Messung ausgetriebenen Stickoxydgases beruht*, nach Walther Crum*).

Man füllt eine etwa 30 Cm. lange und 2 Cm. weite, starke, eingetheilte Glasröhre mit Quecksilber und kehrt sie in der Wanne um. Man lässt jetzt in dem Rohre die in einem ganz kleinen Röhrchen (welches möglichst angefüllt und mit gummirtem Papier zugeklebt wird) enthaltene abgewogene Substanz aufsteigen (etwa 0,1 Grm.), bringt nicht ganz 1 CC. Wasser und dann etwa 3 CC. Schwefelsäure mittelst einer Pipette mit umgebogener Spitze hinzu und lässt, indem man von Zeit zu Zeit etwas umschüttelt, 2 Stunden ohne Erwärmung stehen. Man bezeichnet jetzt die Differenz der Quecksilbersäulen, den Barometer- und Thermometerstand, sowie den Stand der Schwefelsäure, bringt dann etwa 20 CC. einer erwärmten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu und lässt unter zuweilen wiederholtem Bewegen 3 bis 4 Stunden stehen. Man liest jetzt wieder wie zuvor ab. Das absorbirte Gas ist Stickoxyd, dessen specif. Gewicht 1,0399 ist, von dem also 1000 CC. bei 0° C. und 760 Mm. 1,3509 Grm. wiegen. W. Crum erhielt nach diesem bequemen Verfahren befriedigende Resultate.

d. *Methoden, bei welchen der Stickstoff der Salpetersäure gasförmig abgeschieden und gemessen wird.*

Sie sind namentlich bei solchen salpetersauren Salzen anwendbar, welche beim Glühen in Oxyd oder Metall und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zerfallen, und kommen auf die Methoden heraus, nach welchen man den Stickstoff organischer Körper als solchen abscheidet und misst, §. 185. Marignac**) analysirte so die Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul, — Bromeis***) nach einer von Bunsen angegebenen Methode das salpetrigsaure etc. Bleioxyd. Sie sind namentlich dann kaum zu entbehren, wenn der Wassergehalt salpetersaurer Salze direct bestimmt werden soll.

e. Häufig kann man salpetersaure Salze auch in der Art analysiren, dass man die Basis mit kohlensaurem Baryt, Barytwasser oder Schwefelbaryum ausfällt, das Filtrat erforderlichenfalls mit Kohlensäure vom Barytüberschuss befreit, erhitzt, filtrirt, den gelösten Baryt nach §. 101 bestimmt und für 1 Aeq. desselben 1 Aeq. Salpetersäure in Rechnung bringt, — oder in der Art, dass man das salpetersaure Salz mittelst einer gemessenen Menge einer titrirten Lösung von ätzendem oder kohlensaurem Natron in Kochhitze zerlegt, filtrirt, auswäscht und das noch vorhandene reine oder kohlensaure Natron alkalimetrisch bestimmt (§. 220). Die Differenz des noch und des ursprünglich vorhandenen Natrons ist die der Salpetersäure

*) Journ. f prakt. Chem. 41. 201.
**) Annal. de Chim. et de Phys. 27. 315, — Annal. d. Chem. u. Pharm. 72. 55.
***) Annal. d Chem. u. Pharm. 72. 38.

äquivalente Menge. Das Resultat kann natürlich nur dann richtig sein, wenn sich mit dem Oxyde oder kohlensauren Salze kein basisch salpetersaures niedergeschlagen hat.

f. In wasserfreien salpetersauren Salzen lässt sich öfters die Salpetersäure aus dem Verlust bestimmen, indem man jene mit 3 Theilen Boraxglas schmelzt, wie in §. 139. II. d. Schaffgotsch*) erhielt so genaue Resultate.

g. Ein Abdestilliren der Salpetersäure mit Schwefelsäure und Bestimmen nach I. mit Baryt, wie es Gladstone**) empfiehlt, kann keine zuverlässigen Resultate geben, weil sich dabei leicht Untersalpetersäure bildet, die mit der Schwefelsäure verbunden bleibt oder, wenigstens zum Theil, entweicht. Die Methode von Martin***) endlich, welche darin besteht, dass man das salpetersaure Salz mit einem Ueberschuss von Zink ($NO_5 : Zn = 1 : 5$), Wasser und Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt (letztere sind in kleinen Portionen zuzugiessen) und das entstandene Ammon bestimmt, gab mir ganz unbefriedigende Resultate. Selbst nach mehrtägiger Einwirkung und bei Anwendung weit grösserer Zinkmengen war viel Salpetersäure unzersetzt.

§. 150.

2. Chlorsäure.

I. Bestimmung.

Freie Chlorsäure, sofern man solche in wässeriger Lösung hätte, liesse sich bestimmen, indem man sie durch Schwefelwasserstoff in Chlorwasserstoffsäure verwandelt und diese nach §. 169 bestimmt, — oder indem man sie mit Natronlauge sättigt, die Flüssigkeit verdampft und mit dem Rückstande nach II. a. oder b. verfährt.

II. Trennung der Chlorsäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Chlorsäure.

a. Nach Bunsen†). Wirkt erwärmte Chlorwasserstoffsäure auf chlorsaure Salze ein, so findet eine Reduction der letzteren statt. Es können dabei, da keine Sauerstoffabscheidung eintritt, folgende Zersetzungen stattfinden:

$$\begin{matrix} ClO_5 \\ ClH \end{matrix}\left\{\begin{matrix} ClO \\ ClO_3 \\ HO \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} ClO_5 \\ 2\,ClH \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 3\,ClO \\ 2\,HO \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} ClO_5 \\ 3\,ClH \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 2\,ClO \\ 2\,Cl \\ 3\,HO \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} ClO_5 \\ 4\,ClH \end{matrix}\left\{\begin{matrix} ClO \\ 4\,Cl \\ 4\,HO \end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix} ClO_5 \\ 5\,ClH \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 6\,Cl \\ 5\,HO \end{matrix}\right.$$

---

*) Pogg. Annal. 57. 260. **) Journ. f. prakt. Chem. 64. 442.
***) Compt. rend. 87. 947.
†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 282.

Welche von diesen Zersetzungsproducten, ob nur einzelne oder alle, wirklich auftreten, lässt sich nicht voraussehen. Welche von ihnen aber auch neben einander gebildet werden mögen, — immer stimmen sie darin mit einander überein, dass sie, mit Jodkaliumlösung in Berührung, auf 1 Aeq. Chlorsäure im chlorsauren Salze 6 Aeq. Jod in Freiheit setzen. 761,28 in Freiheit gesetztes Jod entsprechen somit 75,46 Chlorsäure. — Die Ausführung des Versuchs geschieht genau so, wie dies bei Bestimmung der Chromsäure beschrieben wurde, vergleiche §. 130 d. β. Zieht man es vor, das entweichende Chlor nach §. 142. b. zu bestimmen, so steht auch dieser Methode Nichts im Wege.

b. Man verfährt genau nach demselben Verfahren, welches in §. 142. 1. c. beschrieben ist. 12 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustande des Chlorürs in den des Chlorids übergeführt worden sind, entsprechen 1 Aeq. Chlorsäure.

c. Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, indem man das chlorsaure Salz entweder durch sehr vorsichtiges Glühen oder durch Erwärmen mit Salzsäure in Chlormetall überführt.

Die Bestimmung der unterchlorigen Säure wird im Artikel Chlorimetrie im speciellen Theile besprochen werden.

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper.

§. 151.

Wir haben im vierten Abschnitte die Methoden betrachtet, nach welchen Basen und Säuren bestimmt werden, wenn nur eine Base oder eine Säure in einer Verbindung enthalten ist. Dieser Abschnitt war die Vorbereitung zu dem gegenwärtigen, in welchem wir von der Trennung der Körper handeln, d. h. von der Gewichtsbestimmung der Basen und Säuren in Verbindungen, in welchen mehrere oder viele Basen oder Säuren neben einander enthalten sind.

Der genannte Zweck kann auf zweierlei Weise erreicht werden, nämlich a. durch directe, — b. durch indirecte Analyse. — Unter der ersteren versteht man eine solche, bei welcher die Basen oder Säuren wirklich von einander geschieden werden. So trennen wir Kali und Natron durch Platinchlorid, — Kupfer und Zinn durch Salpetersäure, — Arsen und Eisen durch Schwefelwasserstoff, — Jod und Chlor durch salpetersaures Palladiumoxydul, — Phosphorsäure und Schwefelsäure durch Baryt, — Kohle und Salpeter durch Wasser etc. etc. In allen diesen Fällen bringt man demnach einen der Körper in unlöslichen Zustand unter Umständen, bei denen der andere in Lösung kommt, oder umgekehrt; — zuweilen lässt sich auch ein Körper verflüchtigen, während der andere zurückbleibt, oder auf sonstige Art eine wirkliche Trennung herbeiführen. Diese Art der Analyse ist die am häufigsten angewendete. Sie verdient bei freigestellter Wahl meist den Vorzug.

Indirect hingegen nennt man eine Analyse dann, wenn bei derselben keine wirkliche Scheidung erzielt wird, sondern wenn anderweitige Umstände herbeigeführt werden, aus denen man die Quantität der neben einander befindlichen Basen oder Säuren berechnen kann. — So lässt

sich die Quantität des Kalis und Natrons in einer beide Basen enthaltenden Verbindung bestimmen, wenn man sie in schwefelsaure Salze verwandelt, diese wägt und die Schwefelsäure darin bestimmt (§. 152. 3.), — so lässt sich Eisenoxyd neben Thonerde bestimmen, indem man beide wägt, dann das Eisen maassanalytisch bestimmt und die Thonerde aus der Differenz berechnet etc. — Die indirecte Analyse lässt sich in überaus vielen Fällen anwenden; mit wahrem Vortheil wird sie übrigens in der Regel nur da gebraucht, wo es an guten eigentlichen Scheidungsmethoden fehlt. Die speciellen Fälle, in denen sie directer Analyse vorzuziehen ist, lassen sich unmöglich alle vorhersehen; ich habe daher im Folgenden nur diejenigen bezeichnet, welche häufiger vorkommen. Was die bei indirecten Analysen anzustellenden Berechnungen betrifft, so habe ich dieselben im Allgemeinen in der zweiten Unterabtheilung „Berechnung der Analysen" angegeben; wo es übrigens zweckmässiger erschien, ist gleich bei der Methode das Nöthige angeführt.

Ich hatte bei der Bearbeitung des folgenden Abschnittes zwei Zwecke vor Augen; erstens sollte derselbe ein sicherer Führer bei praktischen Arbeiten sein, zweitens sollte er eine möglichst übersichtliche Belehrung, einen möglichst klaren Blick in das ganze Gebiet verschaffen. — In Folge dessen habe ich die uns bekannte Gruppeneintheilung beibehalten und nach systematischer Weise, so weit es durchführbar war, erst die Trennung aller in eine Gruppe gehörenden Körper von denen der anderen (vorhergehenden), sodann die Trennung einzelner Körper von allen oder von einzelnen der früheren Gruppen, und endlich die Trennung der in eine Gruppe gehörenden Körper von einander behandelt; denn so glaubte ich meine Absicht am sichersten zu erreichen. — Es versteht sich von selbst, dass die Methoden, welche zur Scheidung aller Körper einer Gruppe von denen einer anderen angeführt sind, auch zur Scheidung eines in die Gruppe gehörenden Körpers von einem oder mehreren der anderen Gruppe anwendbar sind. Auch soll durch Anführung speciellerer Methoden keineswegs gesagt sein, dass diese immer den allgemeineren vorzuziehen sind. Die Entscheidung, welche die bessere sei, muss in der Regel bei jedem speciellen Falle dem Einzelnen überlassen bleiben, indem sie von mannigfachen Umständen abhängt. — In Bezug auf die allgemeinen Scheidungsmethoden der Körper einer Gruppe von denen einer anderen bemerke ich, dass die angeführten mir vor anderen zweckmässig erschienen sind. Ich möchte aber der Meinung vorbeugen, als ob andere passend und rationell angeordnete nicht ebenfalls, in speciellen Fällen vielleicht noch besser, zum Ziele führen könnten. Dem Scharfsinn der Einzelnen bleibt hier ein weites Feld eingeräumt.

Bei den Basen, wie auch bei den Säuren, liegt im Allgemeinen die Annahme zu Grunde, dass man sie im freien Zustande oder in Form eines in Wasser löslichen Salzes habe. Wo von dieser Annahme abgewichen werden musste, ist jedesmal speciell darauf aufmerksam gemacht.

Von der Masse von Methoden, welche sich zu allgemeinen oder speciellen Scheidungen angeführt finden, habe ich — soweit dies thunlich war — die ausgewählt, welche durch die Erfahrung bestätigt und durch genaue Resultate ausgezeichnet sind. — Fanden sich zwei, welche in Bezug auf die beiden genannten Punkte sich gleich stehen, so führte ich entweder beide an, oder ich gab der einfacheren den Vorzug. — Methoden, die in Vorschlag gekommen sind, aber später begründete Widerlegung erfahren oder sich bei eigenen Versuchen als unhaltbar bewiesen haben, wurden geradezu weggelassen. — So weit es möglich war, habe ich mich bemüht, die Fälle genau zu charakterisiren, in denen von mehreren Methoden die eine oder die andere vorzugsweise anwendbar ist. —

Wo die Genauigkeit der Scheidung sich bereits aus dem im vierten Abschnitte Gesagten ergiebt, sind nähere desfallsige Angaben weggelassen. — Wo Paragraphe früherer Abschnitte besondere Berücksichtigung verdienen, sind dieselben in Parenthese beigefügt.

Da bei der gegenwärtigen Ausbreitung der Chemie fast jeden Tag neue Scheidungsmethoden aller Art angewandt oder vorgeschlagen und bald mit Recht bald mit Unrecht älteren Methoden vorgezogen werden, so erscheint die jetzige Zeit auch in dieser Hinsicht, wie in so mancher anderen, als eine Uebergangsperiode, in der das Neue mit dem Alten, mehr als sonst, kämpft und ringt. Ich führe dies hier an, einmal um die Unmöglichkeit darzuthun, der Angabe dieser Methoden immer schon ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit beifügen zu können, sodann um darauf aufmerksam zu machen, wie wichtig es gerade in solchen Perioden ist, den Ueberblick nicht zu verlieren. Um letzteren zu erleichtern, habe ich im folgenden Abschnitte die Trennungsmethoden meistens nach ihren wissenschaftlichen Grundlagen geordnet, in der festen Ueberzeugung, dass hierdurch das Studium der Trennungsmethoden wesentlich erleichtert und manche Anregung gegeben werden wird, bereits bekannte Principien auch auf andere Körper anzuwenden oder neue Grundlagen zu erforschen, wo aus den alten nur mangelhafte Methoden hervorgegangen sind. — Um nun durch diese Darstellungsweise den praktischen Gesichtspunkt nicht zu beeinträchtigen, welcher verlangt, dass man leicht und schnell sämmtliche Methoden zu finden vermag, die sich zur Trennung zweier Körper darbieten, habe ich den einzelnen Paragraphen, wo es mir nöthig schien, Uebersichten vorausgeschickt, welche diesem Bedürfnisse, wie ich glaube, vollkommen entsprechen werden, — und um ein möglichst rasches Nachschlagen zu ermöglichen, habe ich in diesem Abschnitte, sowie ich es auch in der neunten Auflage der qualitativen Analyse gethan habe, Randzahlen eingeführt. Auf diese beziehen sich die in den Uebersichten angeführten Zahlen, auch die im Text vorkommenden eingeklammerten, bei denen ein Paragraphzeichen nicht steht.

Ich schliesse diese Einleitung mit dem wichtigen Satze, dass man eine Trennung niemals als gelungen betrachten darf, bevor man sich überzeugt hat, dass die gewogenen Substanzen rein und frei von denen sind, von welchen sie getrennt werden sollten.

I. Die Scheidung der Basen von einander.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion).

§. 152.

Uebersicht: Kali von Natron 1. 6. — von Ammon 4. 5.
Natron von Kali 1. 6. — von Ammon 3. 4. 5.
Ammon von Kali 4. 5. — von Natron 3. 4. 5.
(Lithion von den anderen Alkalien 7. 8. 9).

1. *Methoden, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Platinchlorid-Chloralkalimetalle in Weingeist beruhen.*

a. Kali von Natron.

Eine unerlässliche Bedingung dieser Methode ist, dass man die beiden Alkalien als Chlormetalle habe. — Sind sie nicht in diesem Zustande, so müssen sie demzufolge erst in denselben übergeführt werden. — In den meisten Fällen reicht ein blosses Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure hin, diesen Zweck zu erreichen; bei Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure gelingt dies nicht. Die Methoden, welche dazu dienen, die Alkalien von den beiden letzten Säuren zu trennen und in Chlormetalle überzuführen, siehe §§. 135 und 136. — Wie man bei Gegenwart von Schwefelsäure verfährt, soll — weil dieser Fall oft vorkommt — unten (2) besprochen werden. Salpetersaure Alkalien lassen sich durch Abdampfen mit Salzsäure zwar in Chlormetalle überführen, es gelingt aber erst durch wiederholtes Abdampfen mit grösseren Salzsäuremengen vollständig. 1

Man bestimmt die Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums *)

*) Ich will hier nicht versäumen, auf eine Sache aufmerksam zu machen, die sich zwar ganz von selbst versteht, aber doch oft nicht hinlänglich beachtet wird; es ist die, dass man Chloralkalimetalle nie als rein und zum Wägen geeignet betrachten darf, wenn man sich nicht überzeugt hat, dass sie sich klar in Wasser

(§§. 97. 98), löst sie in möglichst wenig Wasser auf, setzt eine wässerige möglichst neutrale, concentrirte Lösung von Platinchlorid im Ueberschusse zu, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit Weingeist von 76 bis 80 Proc., bedeckt das Becherglas oder die Schale mit einer Glasplatte und lässt einige Stunden stehen, während welchen man von Zeit zu Zeit umrührt. Erscheint die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit tief gelb, so war die Menge des Platinchlorids genügend; anderenfalls muss solches noch zugefügt werden. — Nachdem sich alles Natriumplatinchlorid gelöst hat, und das Kaliumplatinchlorid auf dem Boden des Gefässes als schweres gelbes Pulver rein und frei von allen grösseren krystallinischen Plättchen erscheint, filtrirt man ab und behandelt den Niederschlag nach §. 97. — Die Quantität des Natrons bestimmt man in der Regel, indem man von der Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die aus dem Kaliumplatinchlorid gefundene Menge des letzteren abzieht. —

Um sicher zu sein, dass wirklich alles Kali abgeschieden worden ist, verdampft man zweckmässig das Filtrat unter Zusatz von etwas weiterem Platinchlorid und, wenn wenig Natron vorhanden, unter Zusatz von etwas Chlornatrium, bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur (G. Bischof) zur Trockne und behandelt den Rückstand wie eben angegeben. Bleibt hierbei nochmals Kaliumplatinchlorid ungelöst, so lässt man die Schale ruhig stehen, giesst die gelbe Flüssigkeit von der kleinen Menge des Niederschlags klar ab, wäscht denselben mehrmals mit wenig Weingeist durch Decantiren aus, bringt ihn endlich auf das die Hauptmenge des Niederschlags enthaltende Filter und wäscht dieses, wenn nöthig, noch ein- oder zweimal mit kleinen Mengen von Weingeist aus.

Ich halte mehr darauf, das Filtrat dieser Prüfung zu unterwerfen, als es zur Trockne zu bringen, den Rückstand unter Zusatz von etwas Oxalsäure oder im Wasserstoffstrom zu glühen, mit Wasser auszuziehen und das in Lösung übergegangene Chlornatrium zu bestimmen, denn diese Bestimmung des Natrons ist doch nur scheinbar eine directe; war das Chlorkalium nicht gehörig abgeschieden, so erhält man die nicht abgeschiedene Menge jetzt natürlicher Weise bei dem Chlornatrium. Letzteres Verfahren liefert daher nur eine Controle darüber, ob bei der Arbeit kein Verlust stattgefunden hat.

Enthält die Lösung Schwefelsäure, etwa neben Chlor oder überhaupt 2
neben flüchtigen Säuren, so führt man die Alkalien zuerst vollständig in neutrale schwefelsaure Salze über (§. 97 und 98) und wägt sie als solche. Dann löst man sie in wenig Wasser und fügt eine alkoholische Lösung von Chlorstrontium mit der Vorsicht zu, das letzteres nur wenig vorwaltet. (Der Weingeistgehalt der Flüssigkeit darf nicht so hoch steigen,

lösen, und dass ihre Lösung durch Ammon und kohlensaures Ammon nicht gefällt wird.

dass sich Chlornatrium oder Chlorkalium ausscheiden könnten.) Man lässt absitzen, filtrirt, wäscht den schwefelsauren Strontian (der gewogen werden kann und dann eine genaue Controle der Analyse liefert, vergl. §. 152. 3.) mit schwachem Weingeist aus, so lange dieser, auf einem Uhrglase verdampft, noch einen Rückstand lässt, verdampft das Filtrat, bis aller Weingeist verjagt ist, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, fügt Platinchlorid zu und verfährt wie eben angegeben. Die kleine Menge überschüssig zugesetzten Chlorstrontiums löst sich so oder als Strontiumplatinchlorid mit dem Natriumplatinchlorid in Weingeist.

Statt dieser Methode, welche ich gewöhnlich gebrauche, lassen sich auch folgende anwenden: Man löst die schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt alkalifreies Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt denselben nach dem Absitzen ab, wäscht ihn aus, leitet in das Filtrat Kohlensäure, um den Barytüberschuss zu fällen, erhitzt zum Kochen, filtrirt den kohlensauren Baryt ab, wäscht ihn aus und verdampft endlich das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne. — Oder, man fügt eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Baryt im Ueberschuss dann Ammon zu und filtrirt ohne zu erwärmen; — oder man löst die gewogenen schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt gelösten essigsauren Baryt (der frei von Chlorbaryum sein muss) in möglichst geringem Ueberschuss zu, lässt absitzen, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, sättigt vorsichtig mit Salzsäure und verfährt mit der so erhaltenen Lösung der Chloralkalimetalle nach obiger Angabe. Statt des essigsauren Baryts kann man auch essigsaures Bleioxyd, oder Chlorblei bei Anwendung von Siedhitze nehmen, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und das Filtrat, bei Anwendung des essigsauren Bleioxyds unter Zusatz von Salzsäure, zur Trockne verdampfen (L. Smith). — Oder man mengt die schwefelsauren Salze mit Salmiakpulver in einem Tiegel, glüht, fügt einige Tropfen Wasser und neuerdings Salmiak zu, glüht wieder und wiederholt dies, bis keine Gewichtsdifferenz mehr stattfindet (H. Rose). Diese letztere Methode empfehle ich nur für den Fall, dass man mit Chlormetallen zu thun hat, denen verhältnissmässig wenig schwefelsaures Salz beigemischt ist. Sie ist aber dann sehr bequem, weil sie ein vorhergehendes Ueberführen des ganzen Salzgemenges in schwefelsaure Salze überflüssig macht.

Das Verfahren zur Trennung des Kalis und Natrons, wie ich es oben angegeben habe, liefert nach öfters wiederholten Versuchen immer etwas weniger Kali als wirklich vorhanden ist. Der Verlust beträgt bei gut ausgeführter Trennung etwa ein Procent des Kalis. Versetzt man die concentrirte Lösung der Chlormetalle mit Platinchlorid und dann mit ziemlich viel Alkohol, so ist der Verlust nach meinen Erfahrungen gewöhnlich grösser.

b. Ammon von Natron.

Man verfährt genau wie in a. Siehe auch §. 99. 2. Ist auch Kali 3
zugegen, so ist der durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag Ammoniumplatinchlorid + Kaliumplatinchlorid. In dem Falle glüht man den gewogenen Niederschlag vorsichtig und hinlänglich lange, aber nicht zu stark, bis das Chlorammonium verflüchtigt ist (§. 124 b.), zieht den Rückstand mit Wasser aus und bestimmt das in die Lösung übergegangene Chlorkalium nach §. 97. 3. Berechnet man es auf Kaliumplatinchlorid und zieht dies von dem Gesammtniederschlage ab, so bleibt das Ammoniumplatinchlorid. Die Wägung des abgeschiedenen Platins liefert eine gute Controle.

2. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit der Ammonsalze oder des Ammoniaks beruhen.*

Ammon von Natron und Kali.

a. *Die Salze der zu trennenden Alkalien enthalten die nämliche und* 4
zwar eine flüchtige Säure und lassen sich durch Trocknen bei 100° *C. von allem Wasser befreien, ohne Ammoniak zu verlieren* (z. B. die Chlormetalle).

Man wägt die Totalmenge der Salze in einem Platintiegel ab, erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, zuletzt längere Zeit zum schwachen Glühen, lässt erkalten und wägt. Die Abnahme des Gewichts giebt die Menge des Ammonsalzes an. — Ist die vorhandene Säure Schwefelsäure, so ist erstens zu berücksichtigen, dass das Erhitzen sehr allmählich geschehen muss, indem sonst durch Decrepitiren des schwefelsauren Ammons Verlust entsteht, — und zweitens, dass bei den fixen schwefelsauren Alkalien ein Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Ammons zurückbleibt, so dass sie zuvor durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon in neutrale Salze verwandelt werden müssen, ehe ihr Gewicht bestimmt werden kann (vergl. §. 97. 98). Chlorammonium kann nach dieser Methode nicht von schwefelsauren fixen Alkalien getrennt werden, indem es — mit letzteren geglüht — diese theilweise oder ganz in Chlormetalle verwandelt.

b. *Bei den zu trennenden Salzen ist eine oder die andere der in* a. 5
angegebenen Bedingungen nicht erfüllt.

Lassen sich die Umstände nicht in einfacher Weise in der Art abändern, dass die Methode a. anwendbar wird, so müssen die fixen Alkalien und das Ammon in verschiedenen Portionen der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden. — Die zur Bestimmung des Natrons und Kalis zu verwendende wird geglüht, bis alles Ammon entfernt ist. Die fixen Alkalien werden je nach Umständen in Chlormetalle oder schwefelsaure Salze verwandelt und nach §. 152. 1. behandelt. — Die Bestimmung des Ammons geschieht in einer anderen Portion nach §. 99. 3.

3. *Indirecte Methoden.*

Solcher lassen sich natürlicher Weise viele denken; man wendet aber 6
in der Regel nur folgende an.

Kali von Natron.

Man verwandelt beide Alkalien in neutrale schwefelsaure Salze oder in Chlormetalle (§§. 97. 98), wägt sie als solche, bestimmt ihren Gehalt an Schwefelsäure (§. 132) oder Chlor (§. 141) und berechnet aus diesen Daten die Quantitäten des Kalis und Natrons (siehe unten „Berechnung der Analysen" §. 200).

Die indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons ist nur dann anwendbar, wenn Gemenge vorliegen, welche von beiden Basen ziemliche Quantitäten enthalten. In diesem Falle ist sie aber auch sehr empfehlenswerth und namentlich zugleich durch Kürze ausgezeichnet, wenn man in den gewogenen Chlormetallen das Chlor maassanalytisch bestimmt (§.141.b).

Anhang zur ersten Gruppe: Trennung des Lithions von den übrigen Alkalien.

Um das Lithion von Kali und Natron zu trennen, kann man 7
ausser indirecten Methoden zwei wirkliche Trennungsmethoden anwenden.

a. Man behandelt die Chlormetalle, nachdem man sie bei 120° getrocknet hat, mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, digerirt unter Umschütteln 24 Stunden lang, giesst durch ein Filter ab und zieht den Rückstand noch mehrmals mit kleineren Mengen der Mischung aus (Rammelsberg*). Man bestimmt alsdann einerseits die ungelöst gebliebenen Chlormetalle des Kaliums und Natriums, andererseits die Menge des gelösten Chlorlithiums, indem man die Flüssigkeit abdestillirt und das Chlorlithium in schwefelsaures Salz verwandelt.— Dies Verfahren lässt leicht einen Ueberschuss an Lithium finden, da auch Chlornatrium und Chlorkalium in Aether-Alkohol nicht absolut unlöslich sind. — Gilt es, die Analyse recht genau zu machen, so behandelt man das durch Abdestilliren des Aether-Alkohols erhaltene unreine Chlorlithium unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure nochmals mit Aether-Alkohol, fügt den Rückstand zum ersten Hauptrückstand und führt dann erst das Chlorlithium in schwefelsaures Salz über. Sind die Chlormetalle, welche mit Aether-Alkohol behandelt werden sollen, geglüht worden, und wäre es auch noch so gelinde, so bildet sich durch Wassereinwirkung Aetzlithion und durch Anziehen von Kohlensäure kohlensaures Lithion, daher man alsdann bei der Digestion einige Tropfen Salzsäure zusetzen muss.

*) Pogg. Annal. 66. 79.

2. Strontian von Kali und Natron.

Der Strontian kann, ebenso wie der Baryt, von den Alkalien durch 13
Schwefelsäure geschieden werden. Die Methode, denselben als schwefelsauren Strontian zu fällen, ist jedoch bei freigegebener Wahl der in (10) beschriebenen nicht vorzuziehen (vergl. §. 102.)

3. Kalk von Kali und Natron.

Man fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon (§. 103. 2. b. α.), ver- 14
dampft das Filtrat zur Trockne und bestimmt die Alkalien im geglühten Rückstande. Man beachte bei der Bestimmung der Alkalien, dass man den durch Glühen von den Ammonsalzen befreiten Rückstand in Wasser lösen, von dem unlöslichen Rückstande abfiltriren, das Filtrat je nach Umständen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuern und erst dann zur Trockne verdampfen muss, indem oxalsaures Ammon beim Glühen Chloralkalimetalle theilweise zersetzt und die Basen in kohlensaure Salze verwandelt, sofern nicht viel Salmiak zugegen ist. Resultate noch genauer als nach a. (wenn nicht nach Ausfällung mit kohlensaurem Ammon noch oxalsaures Ammon angewendet worden ist).

4. Magnesia von Kali und Natron.

a. *Methoden, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der Magnesia in Wasser gründen.*

α. Man stellt eine möglichst neutrale, von Ammonsalzen freie Lö- 15
sung der Basen dar (ob die Säure Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure ist, kommt nicht in Betracht), fügt Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhitzt zum Kochen, filtrirt ab und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Niederschlag enthält die Magnesia als Hydrat. Man bestimmt sie entweder nach §. 104. 1. b., oder man löst sie in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und schlägt sie als phosphorsaure Ammonmagnesia nieder (§. 104. 2.). Die Alkalien, welche sich je nach Umständen als Chlormetalle, salpetersaure Salze oder Aetzalkalien in Lösung befinden, trennt man vom Baryt nach (10) oder (12). Liebig, welcher diese Methode zuerst anwandte, schlug zur Fällung krystallisirtes Schwefelbaryum vor. — Die Methode liefert gute Resultate, ist aber etwas umständlich.

β. Man fällt die Lösung mit ein wenig reiner Kalkmilch, kocht, 16
filtrirt, wäscht aus. Im Niederschlage trennt man Kalk und Magnesia nach §. 154, im Filtrat Kalk und Alkalien nach (10) oder (14). — Diese Methode wende ich sehr gern an, wenn es sich darum handelt, aus einer

Ausfällen der Barytspuren zugesetzt wurde, indem schwefelsaures Alkali beim Glühen mit viel Salmiak in Chloralkalimetall übergeht.

Kalk und Alkalien enthaltenden Flüssigkeit die Magnesia zu entfernen, sofern nur die Alkalien bestimmt werden sollen.

γ. Man verdampft die Lösung der Chlormetalle (andere Säuren dürfen nicht zugegen sein) zur Trockne, glüht, sofern Chlorammonium zugegen ist, erwärmt den Rückstand mit wenig Wasser (worin er sich bis auf etwas ausgeschiedene Magnesia löst), setzt in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu, verdampft unter häufigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verfährt genau nach §. 104. 3. b. — Das Glühen braucht nicht gerade so lange fortgesetzt zu werden, bis auch alles Quecksilberoxyd verjagt ist; man kann vielmehr einen Rest desselben mit der Magnesia abfiltriren und erst beim Glühen dieser verflüchtigen. In der Lösung hat man die Alkalien als Chlormetalle. — Diese von Berzelius angegebene Methode liefert befriedigende Resultate. Man erschwere sich die Arbeit nicht dadurch, dass man mehr Quecksilberoxyd zusetzt als nöthig, und prüfe zuletzt der Vorsicht halber immer die Chlormetalle auf einen Gehalt an Magnesia, von welcher sie in der Regel noch eine Spur enthalten. 17

δ. Hat man die Basen im Zustande von Chlormetallen, so setzt man dazu so viel reine Oxalsäure als nothwendig ist, um mit der Summe der Basen, wenn man sie als Kali betrachtet, vierfach oxalsaures Salz zu bilden, fügt etwas Wasser hinzu, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht. Durch diese Operation wird das Chlormagnesium vollständig, die Chloralkalimetalle werden theilweise zunächst in oxalsaure Salze verwandelt, welche beim Glühen kohlensaure Alkalien und Magnesia liefern. Durch siedendes Wasser trennt man schliesslich die Salze der Alkalien von der Magnesia. Ist die erhaltene Lösung etwas trübe, so verdampft man sie zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt den dann noch bleibenden kleinen Rest der Magnesia ab, schliesslich setzt man zum Filtrat Salzsäure und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle. 18

Hat man die Basen als schwefelsaure Salze, so fügt man der kochenden Lösung so lange Chlorbaryum zu, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, dampft das Filtrat mit überschüssiger Oxalsäure ein und verfährt wie in (18). Es bleibt alsdann mit der Magnesia etwas kohlensaurer Baryt ungelöst, welcher nach §. 154 von ihr zu trennen ist. 19

Diese Methoden sind von Mitscherlich ermittelt und neuerdings von Lasch*) beschrieben. Die Resultate sind auch nach meinen Erfahrungen sehr gut**).

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 343.

**) Die Methode von Sonnenschein (Kochen der Chlormetalle mit kohlensaurem Silberoxyd) kann ich nicht empfehlen, das Filtrat enthält immer Magnesia, und zwar nicht bloss Spuren.

Die in (18) beschriebene Methode lässt sich mit bestem Erfolge 20
auch bei den salpetersauren Salzen anwenden und ist für diesen Fall namentlich von Deville*) empfohlen worden. Es entwickelt sich beim Abdampfen kohlensaures und salpetrigsaures Gas.

b. *Methode, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia durch phosphorsaures (beziehungsweise arsensaures) Ammon gründet.*

Man setzt zu der Lösung, welche Magnesia, Kali und Natron ent- 21
hält, überschüssiges Ammon und, wenn solcher nicht schon vorhanden ist, etwas Salmiak und fällt die Magnesia mit reinem phosphorsaurem Ammon, von dem nur ein geringer Ueberschuss zugesetzt wird. Aus dem durch Verdampfen von freiem Ammon befreiten Filtrat schlägt man die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd als eine Verbindung von phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei nieder. Das überschüssige Bleioxyd entfernt man mit Ammon und kohlensaurem Ammon aus der noch heissen Flüssigkeit und bestimmt im Filtrat Kali und Natron nach §. 97. 98. (O. L. Erdmann**) — Heintz)***). Ich kann dieser
Methode einen Vorzug vor den in a. beschriebenen nicht einräumen. 22
Ungleich einfacher würde folgendes Verfahren sein: Man fällt die Magnesia statt mit phosphorsaurem Ammon mit arsensaurem Ammon und bestimmt sie als arsensaure Magnesia nach §. 127. 2. Das Filtrat verdampft man zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Porzellantiegel. Sollte die Masse noch nicht genug Salmiak enthalten haben, so glüht man den Rückstand nochmals nach Zusatz von solchem. Da sich die Arsensäure hierdurch leicht und vollständig verflüchtigt, so bleiben die Alkalien rein — als Chlormetalle — zurück. Dass man das Glühen unter einem Dunstabzuge vorzunehmen habe, erhellt leicht. Eine ähnliche Methode hat auch C. v. Hauer empfohlen †).

c. *Indirecte Methode, wobei man gleichzeitig die Menge des Kalis und Natrons erfährt, wenn beide zugegen sind.*

Man verwandelt mit aller Vorsicht die Basen in reine neutrale 23
schwefelsaure Salze, wägt dieselben, löst sie in Wasser, bestimmt den Gehalt an Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132.), fällt im Filtrat den Barytüberschuss durch Schwefelsäure und bestimmt in der wiederum abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung die Magnesia nach §. 104. 2. (K. List ††).

Zieht man die aus der Magnesia zu berechnende schwefelsaure 24
Magnesia ab von der Summe der schwefelsauren Salze, so erfährt man die Menge der schwefelsauren Alkalien, — zieht man ferner die an

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 17.
**) Journ. f. prakt. Chem 41. 89.
***) Pogg. Annal. 73. 119.
†) Jahrb. d. k. k. geologischen Reichsanstalt Jahrg. IV. 868.
††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 117.

Magnesia gebundene Schwefelsäure ab von der Gesammtschwefelsäure, so ergiebt sich die Menge der an Alkalien gebundenen. Somit ist der Fall zurückgeführt auf den in §. 152. 3 (6) besprochenen.

II. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von einander.

§. 154.

Uebersicht:

Baryt von Strontian 26. 29, — von Kalk 26. 28. 29, — von Magnesia 25. 27.
Strontian von Baryt 26. 29, — von Kalk 32. 33, — von Magnesia 25.
Kalk von Baryt 26. 28. 29, — von Strontian 32. 33., — von Magnesia 25. 30. 31.
Magnesia von Baryt 25. 27, — von Strontian 25, — von Kalk 25. 30. 31.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Glieder der Gruppe von einander. Man verfährt wie in (10). Die Magnesia fällt man aus dem Filtrate durch phosphorsaures Natron. Die gefällten kohlensauren Salze des Baryts, Strontians und Kalks löst man in Salzsäure und trennt die Basen nach (26.) 25

B. Specielle Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums gründen.*

Baryt von Strontian und von Kalk. Man versetzt die neutrale oder schwach saure Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss, fügt ein dem Volumen der Flüssigkeit gleiches oder auch etwas geringeres Volumen Weingeist zu (H. Rose), lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den bei 100° C. zu trocknenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Weingeist aus, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht im mindesten mehr sauer reagirt (aber nicht länger), und fällt aus dem Filtrate den Strontian oder Kalk durch verdünnte Schwefelsäure (§. 102. 1. a. und §. 103. 1.). Resultate befriedigend. — Eigenschaften des Kieselfluorbaryums §. 71. — Ist Strontian und Kalk gleichzeitig vorhanden, so wägt man erst die schwefelsauren Salze, führt diese in kohlensaure über (§. 132. II. b.) und trennt nach (32.) oder (33.). 26

2. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts gründen.*

a. Baryt von Magnesia. Man fällt den Baryt durch Schwefelsäure (§. 101. 1. a.), im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammon (§. 104. 2.). 27

b. Baryt von Kalk. Man versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 300), so lange noch 28

ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 101. 1. a. Das Filtrat mischt man mit den durch Abdampfen concentrirten Waschwassern und fällt, nach Abstumpfung der Säure mit Ammon, den Kalk als kleesauren Kalk (§. 103. 2. b. α.). — Resultate genau.

3. *Solche, welche auf dem verschiedenen Verhalten des schwefelsauren Baryts einerseits, des schwefelsauren Strontians und Kalkes andererseits zu kohlensauren Alkalien beruht.*

Baryt von Strontian und Kalk.

Man digerirt die durch Fällung erhaltenen schwefelsauren Salze 29
der drei Basen bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon 12 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit durch ein Filter ab, behandelt den Rückstand auf gleiche Weise noch mehrmals, wäscht endlich mit Wasser aus und trennt den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt durch verdünnte Salzsäure von dem entstandenen kohlensauren Strontian und Kalk (H. Rose*).

4. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalkes in Chlorammonium und in Essigsäure gründen.*

Kalk von Magnesia.

a. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit soviel Chlor- 30
ammonium, dass durch Ammon, welches man in geringem Ueberschuss zufügt, kein Niederschlag entsteht, fügt oxalsaures Ammon zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann noch eine weitere Menge, welche etwa hinlänglich ist, auch die vorhandene Magnesia in (gelöst bleibende) oxalsaure Magnesia zu verwandeln. Dieser Ueberschuss ist zur vollständigen Ausfällung des Kalkes schlechterdings erforderlich, denn eine nicht mit oxalsaurem Ammon versetzte Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (Anal. Belege, Nr. 89). Man lässt jetzt die Flüssigkeit an einem mässig warmen Orte 12 Stunden stehen, giesst die klare Lösung durch ein Filter so weit als möglich von dem aus oxalsaurem Kalke und etwas oxalsaurer Magnesia bestehenden Niederschlage ab, wäscht wohl auch den Niederschlag nochmals durch Decantation auf gleiche Weise aus, löst ihn sodann in Salzsäure und setzt Ammon in einigem Ueberschuss und etwas oxalsaures Ammon zu. Man lässt nunmehr die Flüssigkeit stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, giesst erst die Flüssigkeit durch ein Filter, bringt dann auch den Niederschlag darauf und verfährt damit genau nach §. 103. 2. b. α. Der grössere Theil der Magnesia findet sich im ersten, der kleinere im zweiten Filtrat. Man verdampft daher das letztere unter Zusatz von etwas Salzsäure, so dass die Reaction

*) Pogg. Annal. XCV. 286. 299. 427

sauer wird, bis zu einem kleinen Volumen, mischt beide Flüssigkeiten und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nach §. 104. 2. — Sind sehr viel Ammonsalze zugegen, so fällt die Magnesiabestimmung genauer aus, wenn man die Flüssigkeiten in einer grösseren Platin- oder Silberschale (weniger gut in einer Porzellanschale, Anal. Belege, Nr. 3) zur Trockne verdampft und die Salzmasse portionenweise in einer kleineren Platinschale glüht bis die Ammonsalze verjagt sind. Man behandelt sodann den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, erwärmt, filtrirt (wenn man in Silber abgedampft hat, scheidet sich öfters etwas Chlorsilber aus) und fällt endlich mit Ammon und phosphorsaurem Natron.

Einzig und allein auf diese Art erhält man bei dieser so ausserordentlich häufig angewandten Methode, meinen neuen und ausführlichen Versuchen zu Folge, wirklich gute Resultate. Ein einmaliges Fällen mit oxalsaurem Ammon kann nur dann genügen, wenn relativ kleine Magnesiamengen zugegen sind, vergl. analyt. Belege Nr. 90.

b. Wenn Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden sind, 31
löst man in möglichst wenig Salzsäure, fügt Ammon zu, bis ein starker Niederschlag entsteht, löst diesen durch Zusatz von Essigsäure und fällt aus dieser Lösung den Kalk durch überschüssiges oxalsaures Ammon. Da die freie Essigsäure dem Niederfallen kleiner Mengen von oxalsaurer Magnesia keineswegs vorbeugt, so enthält auch hier der Niederschlag etwas Magnesia, — und da der oxalsaure Kalk in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist, das (zur Magnesiabestimmung mit Ammon und phosphorsaurem Natron zu fällende) Filtrat etwas Kalk, welche beiden Fehler sich einigermaassen compensiren. Bei genaueren Analysen scheidet man am besten die kleinen Reste der Magnesia und des Kalkes aus den gewogenen Niederschlägen von kohlensaurem Kalk und pyrophosphorsaurer Magnesia nachträglich ab.

5. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des salpetersauren Strontians in Alkohol gründet.*

Strontian von Kalk. Man behandelt die salpetersauren Salze 32
mit absolutem Alkohol. Der ungelöst bleibende salpetersaure Strontian wird abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst und als schwefelsaurer Strontian bestimmt (§. 102. 1.). Den Kalk fällt man aus dem Filtrat durch Schwefelsäure. — Resultate annähernd. — Diese Methode darf nur angewendet werden, wenn wenig Strontian bei viel Kalk ist.

6. *Indirecte Methode.*

Strontian von Kalk. Man bestimmt beide Basen als kohlen- 33
saure Salze, sei es, dass man sie mit kohlensaurem oder mit oxalsaurem Ammon fällt (§§. 102. 103), ermittelt alsdann die Menge der darin

enthaltenen Kohlensäure durch Schmelzen mit Boraxglas (§. 139 II. d) und berechnet daraus die Menge des Strontians und Kalks nach der §. 200 angegebenen Methode. Dies Verfahren liefert, wenn nicht eine der Basen in zu geringer Menge vorhanden ist, sehr gute Resultate.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

I. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den Alkalien.

§. 155.

1. Von Ammon.

a. Von Ammonsalzen kann man Chromoxyd- und Thonerdesalze 34
durch Glühen trennen. Diese Methode ist jedoch bei Thonerde nur dann anwendbar, wenn kein Chlor vorhanden ist (Verflüchtigung von Chloraluminium). Man geht daher am sichersten, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron mengt und dann glüht.

b. Man bestimmt das Ammon nach einer der in §. 99. 3. angeführten 35
Methoden, indem man zum Austreiben des Ammoniaks Kali- oder Natronlauge anwendet. Im Rückstande ermittelt man alsdann Chromoxyd und Thonerde nach (36).

2. Von Kali und Natron.

a. Man fällt und bestimmt Chromoxyd und Thonerde mit Ammon 36
unter den in §. 105. a. und §. 106. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln. In Auflösung bleiben die Alkalien, welche durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes von dem entstandenen Ammonsalze befreit werden.

b. Thonerde lässt sich auch sehr gut in der Art von Kali und 37
Natron trennen, dass man die salpetersauren Salze erhitzt, siehe (39).

II. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 156.

Uebersicht:

1. Thonerde von Baryt: 38. 39. 40. 41. 42. 43.
   „ „ Strontian: 38. 39. 40. 41. 42. 43.
   „ „ Kalk: 38. 39. 40. 41. 42. 44. 45. 46.
   „ „ Magnesia: 38. 39. 40. 41. 42. 45. 46.
2. Chromoxyd von den alkalischen Erden: 47. 48.

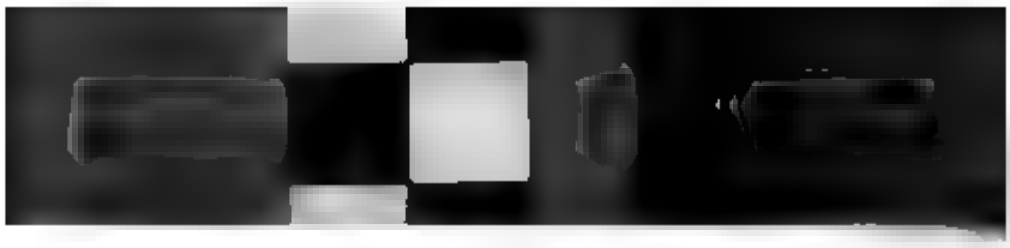
1. Trennung der Thonerde von den alkalischen Erden.

A. Allgemeine Methoden.

Sämmtliche alkalische Erden von Thonerde.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch Ammon und auf ihrer Auflöslichkeit in Natronlauge beruht.*

Man versetzt die mit Chlorammonium vermischte heisse, in einem 38
Becherglase befindliche Flüssigkeit mit kohlensäurefreiem Ammon in geringem Ueberschuss, stellt das Becherglas auf einen flachen Steingutteller, dessen Höhlung man mit ammoniakhaltigem Wasser gefüllt hat, und stürzt ein grösseres Becherglas als Glocke darüber, so dass dessen Rand überall in die ammoniakalische Flüssigkeit eintaucht und somit die Kohlensäure der Luft völlig abgeschlossen ist. Nach 12 Stunden decantirt man zum ersten Mal und vollbringt alsdann das Auswaschen des Thonerdehydrates genau nach §. 105. a. In Lösung hat man nunmehr den Baryt, Strontian und Kalk nebst dem grössten Theil der Magnesia, ein kleinerer befindet sich bei dem Thonerdehydrat, gleichsam chemisch damit verbunden. (Häufig enthält der Niederschlag, ungeachtet aller Vorsicht, auch kleine Mengen von kohlensaurem Baryt, Strontian und Kalk.) Man löst das Thonerdehydrat in Salzsäure (indem man es mittelst eines kleinen Spatels so weit thunlich in eine Platin- oder Porzellanschale bringt, das Filter alsdann, um die letzten Reste auszuziehen, mit warmer Salzsäure behandelt und die ablaufende Salzsäure zum Auflösen des in der Schale befindlichen Niederschlages benutzt), concentrirt durch Abdampfen, setzt reine Kali- oder Natronlauge, besser noch festes, reines Kali- oder Natronhydrat zu, bis der entstandene Niederschlag von Thonerdehydrat sich wieder gelöst hat, erhitzt, filtrirt heiss von dem ausgeschiedenen Magnesiahydrat ab, löst dieses (nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser) in etwas Salzsäure auf, fügt Ammon im Ueberschuss zu und vereinigt die klare oder nöthigenfalls von einem kleinen Thonerderestchen abfiltrirte Lösung mit dem erst erhaltenen, den grösseren Theil der Magnesia enthaltenden Filtrat. (Man ersieht, dass so auch die kleinen Mengen kohlensauren Baryts, Strontians und Kalks wieder zu der die Hauptmengen enthaltenden Flüssigkeit kommen). — Zur weiteren Trennung der alkalischen Erden dampft man zunächst die sie enthaltende Flüssigkeit, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, am besten in einer Platinschale, sonst auch wohl in einem Glaskolben ab und fügt der eingeengten und warmen Flüssigkeit Ammon zu, bis es eben vorwaltet. Hierdurch entsteht in der Regel noch ein kleiner Niederschlag von Thonerde, welchen man abfiltrirt, auswäscht und zugleich mit dem Hauptniederschlage wägt. Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden nach §. 154. — Die Thonerde fällt man aus der alkalischen Lösung, indem man mit Salzsäure stark ansäuert, die Lösung mit etwas chlor-



saurem Kali kocht (um die der Fällung der Thonerde hinderlichen Spuren organischer Materien zu zerstören, welche die Kali- oder Natronlauge aus dem Filtrirpapier aufgenommen haben kann) und dann Ammon zufügt (§. 105. a.). — Handelt es sich nur darum, Thonerde von Baryt, Strontian oder Kalk zu trennen, und ist die Menge der letzteren relativ gross, so ist es häufig am besten, den ziemlich ausgewaschenen Thonerdeniederschlag wieder in Salzsäure zu lösen, die Lösung andauernd zu erhitzen und dann nochmals, wie oben angegeben, mit Ammon zu fällen. Man erhält alsdann die Thonerde vollständig frei von alkalischen Erden.

2. *Methode, welche auf der ungleichen Zersetzbarkeit der salpetersauren Salze in mässiger Hitze beruht*, nach Deville *).

Diese sehr einfache und empfehlenswerthe Methode setzt voraus, dass 3
die Basen als reine salpetersaure Salze vorhanden sind. Man verdampft in einer mit einem Deckel versehenen Platinschale zur Trockne und erhitzt gradweise im Sand- oder Luftbade, am besten aber auf einer dicken Eisenscheibe, die eine der Platinschale entsprechende Vertiefung und eine zweite mit Messingspänen gefüllte hat, in welche letztere das Thermometer eingesenkt wird (vergl. §. 31. Fig. 36.), bis ungefähr zu 200 bis 250° C. so lange, bis ein mit Ammon befeuchtetes Stäbchen keine Entwickelung von Salpetersäuredämpfen mehr anzeigt. Man kann auch ohne Gefahr so lange erhitzen, bis sich einige Dämpfe von salpetriger Säure bilden. — Der Rückstand besteht aus Thonerde, salpetersaurem Baryt, Strontian und Kalk, salpetersaurer und basisch salpetersaurer Magnesia.

Man befeuchtet die Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und erhitzt gelinde (nicht bis zum völligen Verdampfen des Wassers). Diese Operation wiederholt man, bis keine Ammoniakentwickelung mehr wahrnehmbar ist. (Die in Wasser unlösliche basisch salpetersaure Magnesia löst sich in salpetersaurem Ammon unter Ammoniakentwickelung als neutrale salpetersaure Magnesia). Man setzt Wasser zu und lässt bei gelinder Wärme digeriren.

Wenn das salpetersaure Ammon nur unmerkliche Mengen von Ammoniak erzeugte, muss man heisses Wasser in die Schale giessen, umrühren und einen Tropfen verdünntes Ammon zusetzen. Hierdurch darf keine Trübung in der Flüssigkeit entstehen. Entstände eine, so wäre dies ein Beweis, dass das Erhitzen der Nitrate nicht lange genug fortgesetzt worden ist. Man müsste in letzerem Falle den Inhalt der Schale wieder verdampfen und aufs Neue erhitzen.

Die Thonerde bleibt ungelöst in Form einer körnigen dichten Substanz. Man decantirt nach der Digestion und wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht stark in dem nämlichen Gefässe, worin die Trennung geschah, und wägt. Die alkalischen Erden trennt man nach §. 154. —

*) *Journ. f. prakt. Chem.* 1853 60. 9.

Auf dieselbe Art lässt sich die Thonerde auch von Kali und Natron scheiden.

3. *Methode, bei welcher die in 1. und 2. beschriebenen Verfahrungsweisen gemeinsam zur Anwendung kommen.*

Man fällt die Thonerde wie in (38), wäscht sie auf gleiche Weise aus, 40
behandelt sie alsdann mit Salpetersäure und verfährt nach (39), um die kleine Menge mit gefällter Magnesia etc. zu entfernen, vereinigt die so erhaltene Lösung mit der Hauptlösung der alkalischen Erden und behandelt die Flüssigkeit nach (38). — Dieses Verfahren ist, wie man sieht, auch bei Chlormetallen anwendbar und ganz empfehlenswerth.

4. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch essigsaures Natron in Siedhitze beruht.*

Verfahren wie in (57) d., liefert auch bei Thonerde befriedigende 41
Resultate.

5. *Methode, welche auf der Bildung löslichen Thonerdealkalis auf trockenem Wege beruht.*

Verfahren siehe §. 161 (100). 42

B. Specielle Methoden.

1. Einzelne alkalische Erden von Thonerde.

1. *Solche, welche auf der Fällbarkeit einzelner Salze der alkalischen Erden beruhen.*

a. Baryt und Strontian von Thonerde. Man fällt mit 43
Schwefelsäure den Baryt und Strontian (§§. 101 und 102), im Filtrat die Thonerde nach §. 105. a. Diese Methode ist bei Baryt besonders empfehlenswerth.

b. Kalk von Thonerde. Man setzt zur Auflösung Ammon, bis 44
eben ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt Essigsäure zu, bis er sich wieder gelöst hat, dann etwas essigsaures Ammon und zuletzt *oxalsaures Ammon* im geringen Ueberschuss (§. 103. 2. b. β.), filtrirt, nach dem Absitzen in der Kälte, den kleesauren Kalk ab und fällt die Thonerde nach §. 105. a., vergl. auch (99).

2. *Solche, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch doppelt-kohlensaures Natron oder kohlensauren Baryt beruhen.*

a. Thonerde von Magnesia (und von kleinen Mengen Kalk). 45
Man setzt zu der mässig sauren, in einem Kolben oder zu bedeckenden Becherglase enthaltenen, ziemlich verdünnten Flüssigkeit eine kalt bereitete Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali oder Natron, so lange noch Aufbrausen erfolgt und ein Niederschlag entsteht, lässt 12 Stunden

stehen, decantirt drei Mal, filtrirt dann und benutzt zum Auswaschen kohlensaures Wasser (welches man in der Art leicht herstellt, dass man zu einer ganz verdünnten Lösung von doppelt kohlensaurem Kali oder Natron eine kleine, zur Sättigung der Base unzureichende Menge Salzsäure setzt). — Der Niederschlag ist alkalihaltiges Thonerdehydrat, in Auflösung hat man die Magnesia. Ersteren löst man in Salzsäure und fällt die Thonerde unter Salmiakzusatz mit Ammon (§. 105. a.), letztere schlägt man als basisch phosphorsaure Ammonmagnesia nieder (§. 104. 2).

Diese Methode, welche namentlich früher vielfach in Gebrauch war, lässt sich auch zur gleichzeitigen Abscheidung des Kalks und der Magnesia von Thonerde anwenden, jedoch nur dann mit befriedigendem Resultat, wenn die Menge des Kalks sehr gering ist. — Man verdünne in solchem Falle die Flüssigkeit stark, ehe man doppelt kohlensaures Natron zusetzt und fälle in zu verschliessendem Kolben. — Der erhaltene Thonerdeniederschlag hält leicht etwas Kalk und Magnesia zurück.

b. Thonerde von Magnesia und kleineren Mengen von Kalk. Man versetzt die in einem Kolben befindliche schwach saure, verdünnte Flüssigkeit mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt im mässigen Ueberschuss, lässt den verstopften Kolben in der Kälte so lange stehen, bis sich das Thonerdehydrat abgesetzt hat, decantirt drei Mal, filtrirt dann und bestimmt im Niederschlag die Thonerde nach (43), im Filtrat scheidet man zunächst den Baryt durch Schwefelsäure ab (28) und trennt dann Kalk und Magnesia nach §. 154. 46

2. Trennung des Chromoxyds von den alkalischen Erden.

Handelt es sich darum, die sämmtlichen alkalischen Erden gleichzeitig von dem Chromoxyd zu trennen, so führt man am besten das Chromoxyd in Chromsäure über. Man vermischt zu dem Behuf die gepulverte Substanz mit $2^1/_2$ Theilen reinem *kohlensauren Natron* und $2^1/_2$ Theilen *Salpeter* und erhitzt in einem Platintiegel zum Schmelzen. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heissem Wasser löst sich das Chrom als chromsaures Alkali (in dem es nach §. 130. zu bestimmen ist), im Rückstande bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren oder auch (Magnesia) kaustischen Zustande. 47

Dass Baryt und, wenngleich minder genau, Strontian vom Chromoxyd auch durch *Schwefelsäure*, welche man zur sauren Lösung setzt, getrennt werden können, braucht kaum erwähnt zu werden. Durch Ammon lässt sich Chromoxyd nicht von den alkalischen Erden trennen, indem — auch bei Abschluss aller Kohlensäure — Antheile der letzteren, mit dem Chromoxyd verbunden, niederfallen. — Kalk kann aus Lösungen, welche Chromoxydsalz enthalten, durch oxalsaures Ammon nicht vollständig gefällt werden; wohl aber durch Schwefelsäure und Alkohol. (§. 103. 1.) 48

III. Trennung des Chromoxyds von der Thonerde.

§. 157.

Man schmelzt die Oxyde mit dem doppelten Gewichte salpetersauren 49
Kalis und dem vierfachen an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, spült Alles aus dem Platintiegel in eine Porzellanschale oder ein Becherglas, setzt ziemlich viel chlorsaures Kali hinzu, übersättigt schwach mit Chlorwasserstoffsäure, dampft zur Syrupconsistenz ein und fügt während des Eindampfens portionenweise noch mehr chlorsaures Kali zu, um die freie Salzsäure wegzuschaffen. Man verdünnt jetzt mit Wasser und fällt die Thonerde durch kohlensaures Ammon oder Ammon nach §. 105. a. Sie fällt frei von Chromoxyd nieder. Im Filtrate betimmt man das Chrom nach §. 130. — Unterlässt man das Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wird durch die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure ein Theil der Chromsäure reducirt, und es fällt somit bei Zusatz von Ammon mit der Thonerde Chromoxyd nieder (Dexter*).

Vierte Gruppe.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

I. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den Alkalien.

§. 158.

A. Allgemeine Methoden.

1. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Ammon. 50
Man verfährt wie bei der Trennung des Chromoxyds und der Thonerde von Ammon, §. 155 (34). Man hat dabei zu beachten, dass die Oxyde der vierten Gruppe, mit Salmiak geglüht, sich folgendermaassen verhalten. Eisenoxyd wird zum Theil als Chlorid verflüchtigt, Manganoxyde verwandeln sich in oxydoxydulhaltiges Manganchlorür, Nickel- und Kobaltoxyde gehen in regulinische Metalle über, Zinkoxyd verflüchtigt sich bei Luftzutritt als Chlormetall, H. Rose. — Man wird daher am besten, wenigstens in der Regel, kohlensaures Natron zusetzen. — Das Ammon ist in einer besonderen Portion zu bestimmen.

2. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Kali und 51
Natron. Man versetzt mit Ammon bis neutral, dann mit *Schwefel-*

*) Pogg. Annal. 89. 142.

ammonium und filtrirt die Schwefelmetalle von der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit ab. Bei der Ausführung hat man die beim Schwefelnickel (§. 110. b.) angegebenen Vorsichtsmaassregeln wohl zu beachten *), andernfalls bleibt ein Theil desselben gelöst. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der Schwefel abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze geglüht und die Alkalien nach den §. 152. angeführten Methoden bestimmt.

B. Specielle Methoden.

1. Zinkoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung der essigsauren Salze, siehe (66). 52
2. Nickeloxydul und Kobaltoxydul von den Alkalien, durch Glühen der Chlormetalle im Wasserstoffstrom, (siehe 72).
3. Eisenoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Eisenoxyds mit Ammon oder Erhitzen der salpetersauren Salze (39).
4. Manganoxydul von den Alkalien. 53
   a. Man sättigt die Lösung mit *Chlor* und fällt das Mangan — als Oxydhydrat — mit kohlensaurem Baryt oder Ammon. Bei Anwendung des letzteren bleibt leicht etwas Mangan in Lösung.
   b. Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd (Gibbs); (siehe 58). Die Säure, an welche die Basen gebunden sind, kann Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sein. Bei frei gegebener Wahl wähle man erstere.
   c. Man erhitzt die salpetersauren Salze (Deville), (siehe 58. γ).

II. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 159.

Uebersicht:

Zinkoxyd von Baryt und Strontian: 54. 55. 56. 60, — von Kalk: 54. 56. 60. — von Magnesia: 54. 56.

Manganoxydul von Baryt und Strontian: 54. 55. 58. 59, — von Kalk und Magnesia: 54. 58. 59.

Nickel- und Kobaltoxydul von Baryt und Strontian: 54. 55. 60. 61, — von Kalk: 54. 60. 61, — von Magnesia: 54. 61.

Eisenoxyd von Baryt und Strontian: 54. 55. 57, — von Kalk und Magnesia: 54. 57.

---

*) Zum Behufe der Trennung des Nickels und Kobalts von den Alkalien kann man die Metalle auch in der (67) angegebenen Weise fällen.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden. Man fällt nach Zusatz von Salmiak (und, wenn sauer, Ammon) mit Schwefelammonium wie in (51). Man sehe darauf, dass das Schwefelammonium völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, frei von kohlensaurem und schwefelsaurem Ammon und etwas gelb sei, und wende es in genügendem Ueberschuss an. Der Niederschlag ist nach längerem Absitzen im verstopften Kolben mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, rasch und, so weit thunlich, bei Luftabschluss auszuwaschen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, erhitzt, filtrirt den Schwefel ab und trennt die alkalischen Erden nach §. 154. 54

Sind die alkalischen Erden in grösserer Menge zugegen, so ist es rathsam, den etwas ausgewaschenen Niederschlag nochmals mit Salzsäure zu behandeln (völliges Lösen ist bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt nicht erforderlich), die Lösung längere Zeit zu erwärmen und sie nochmals auf gleiche Art zu fällen. In Betreff der Abscheidung des Nickels und Kobalts gilt auch hier das Seite 396 in der Anmerkung Gesagte.

B. Specielle Methoden.

1. Baryt und Strontian von sämmtlichen Oxyden der vierten Gruppe. Man fällt aus der sauren Lösung den Baryt und Strontian mit Schwefelsäure (§. 101 und 102). (Bei Baryt jeder anderen Methode vorzuziehen.) 55

2. Zinkoxyd von den alkalischen Erden. Man verwandelt die Basen in essigsaure Salze und fällt aus der Lösung das Zink nach §. 108. b. 56

3. Eisenoxyd von den alkalischen Erden. 57

a. Man fällt die verdünnte Lösung mit doppelt kohlensaurem Natron oder mit kohlensaurem Baryt, s. (45. 46).

b. Man fällt das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammon (§. 113. 1. c).

c. Man zersetzt die salpetersauren Salze durch Hitze (39).

d. Man setzt zu der mässig verdünnten Lösung kohlensaures Natron, bis dieselbe fast neutral und tief braunroth geworden ist, fügt *essigsaures Natron* zu, kocht einige Zeit, wäscht drei Mal durch Auskochen aus und filtrirt endlich den braunrothen Niederschlag, der alles Eisenoxyd in Form eines basischen Salzes enthält, ab. Das Auswaschen geschieht mit siedendem Wasser, dem man etwas essigsaures Ammon zugesetzt hat. Das Eisenoxyd kann, wenn es ganz vollständig ausgewaschen ist, nach dem Trocknen geradezu geglüht und gewogen werden. Man kann es aber auch noch feucht in Salzsäure lösen und mit Ammon fällen (§. 113. 1. c.). Will man fixe Alkalien

vermeiden, nimmt man statt der Natronsalze die entsprechenden Ammonsalze. — Resultate gut.

e. Man fällt mit *Ammon* und verfährt dabei genau nach (38). — Will man diese Methode bei Gegenwart von grösseren Eisen- und Magnesiamengen anwenden, so löst man das magnesiahaltige Eisenoxydhydrat wieder in Salzsäure und fällt mit doppelt kohlensaurem Natron. Bei kleinen Eisenmengen begnügt man sich meist damit, den Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und ihn ein zweites Mal durch Ammon zu fällen.

4. Manganoxydul von den alkalischen Erden.

a. *Methoden, welche sich auf die Abscheidung des Mangans als Oxyd oder Hyperoxyd gründen.*

α. Nach Gibbs*). Man setzt der vollkommen neutralen Lösung 58
der Basen, welche an Salzsäure, Salpetersäure oder — bei Magnesia — auch Schwefelsäure gebunden sein können (sind neben den alkalischen Erden Alkalien zugegen, so ist Salzsäure, andernfalls Salpetersäure vorzuziehen), reines Bleihyperoxyd**) zu (auf 1 Grm. Substanz 5 Grm. Hyperoxyd) und digerirt bei etwa 85° C. unter öfterem Umrühren eine Stunde lang, filtrirt den Niederschlag, der alles Mangan — wahrscheinlich als Oxyd — enthält, ab und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus. (Ist Magnesia zugegen, so setzt man vor dem Filtriren der erkalteten Lösung einige Tropfen Salpetersäure zu.) Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden (und Alkalien) nach §. 152 und 154. Der Niederschlag wird geglüht, in starker Salpetersäure gelöst und Mangan und Blei nach §. 162 getrennt. (Einigermaassen umständlich. — Gegenwart von etwas freier Salzsäure schadet nicht, wohl aber freie Salpetersäure und Schwefelsäure; vergl. Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 62.)

β. Nach Schiel***). Man leitet in die salzsaure Lösung, nachdem man sie mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt und mit essigsaurem Natron versetzt hat, *Chlorgas*. Hierdurch zersetzt sich das essigsaure Manganoxydul und alles Mangan scheidet sich als Hyperoxyd aus. Die alkalischen Erden bleiben gelöst. Nach den hier, wie nach den von Rivot, Beudant und Daguin gemachten Erfahrungen ist es besser, eine essigsaure oder salpetersaure Lösung anzuwenden. Dieselbe wird auf 50 bis 60° C. erwärmt, während man das Chlor durchleitet. Den

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 54.

**) Das aus Mennige bereitete Bleihyperoxyd ist — wegen beigemischter Verunreinigungen — nicht brauchbar. Reines ist zu erhalten durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat mit Chlor, Waschen des Productes mit siedendem Wasser, Digeriren mit Salpetersäure und nochmaliges Auswaschen.

***) Pharm. Journ. 15. 275.

Strom des letzteren unterbricht man, sobald sich das Hyperoxyd ausgeschieden hat. Das so erhaltene Manganhyperoxyd lieferte mir, direct geglüht, alkalihaltiges Oxyduloxyd. Es ist in Salzsäure zu lösen und nach §. 109. 1. a. zu fällen. — Anstatt des Chlorgases lässt sich auch wässerige unterchlorige Säure oder eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron anwenden. Man beachte bei Anwendung des letzteren, dass die Flüssigkeit immer durch Essigsäure schwach sauer bleiben muss. Die Methode ist gut.

γ. Nach Deville*). Die Basen müssen als Nitrate vorhanden sein. Man erhitzt in einer bedeckten Platinschale auf 200 bis 250° C., bis alle Bildung von Dämpfen aufhört und die Masse schwarz geworden, und verfährt im Uebrigen nach (39). — Unter dem Einflusse einer kleinen Menge organischer Substanz oder auch einer zu starken Hitze können sich Spuren von Manganhyperoxyd reduciren und in salpetersaurem Ammon lösen; man findet sie dann bei der Magnesia.

δ. Man sättigt die Lösung mit Chlorgas (bei sehr kleinen Mengen von Mangan genügt Zusatz von Chlorwasser) und fällt das Mangan als Oxydhydrat durch doppelt kohlensaures Natron oder kohlensauren Baryt (H. Rose). Auch hier ist zu beachten, dass man kein alkalihaltiges Oxyduloxyd wägt.

b. *Methoden, welche sich auf die volumetrische Bestimmung des Mangans gründen*, nach Bunsen und Krieger**).

α. Mangan von Magnesia. Man fällt mit Natronlauge §. 109. 59
1. b.). Der wohl ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen. Wenn die Menge der Magnesia genügend ist, hat der Rückstand die Formel

$$Mn_2O_3, MgO + xMgO.$$

Man behandelt eine gewogene Probe nach S. 338, findet so die Menge des Mangans (1 Aeq. Chlor, beziehungsweise 1 Aeq. in Freiheit gesetztes Jod, entspricht 1 Aeq. Mn_2O_3) und aus der Differenz die der Magnesia. —

β. Von *Baryt* und *Strontian*. Man fällt mit kohlensaurem Natron (§. 109. 1. a.). Der geglühte Niederschlag hat die Formel

$$Mn_2O_3, BaO + xBaO, CO_2.$$

Man behandelt eine Probe wie in α. und findet so die Menge des Mangans. Die des kohlensauren Baryts ergiebt sich, wenn man das Manganoxyd abzieht von dem gewogenen Niederschlag und zu der Differenz so viel Kohlensäure zuzählt, als durch das Manganoxyd ausgetrieben worden ist, d. h. für je 1 Aeq. Mn_2O_3, 1 Aeq. CO_2.

γ. Von Kalk. Man verfährt wie bei Baryt und Strontian angegeben, befeuchtet aber nach dem Glühen wiederholt mit kohlensaurem

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 11.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 268.

Ammon, trocknet ein und glüht gelinde, bis das Gewicht constant bleibt. Bei Kalk ist es mehr zu empfehlen, den Niederschlag über dem Gebläse zu glühen, bis der Kalk kaustisch ist.

NB. Diese Art der volumetrischen Bestimmung des Mangans setzt voraus, dass mehr als 1 Aeq. MgO, CaO etc. auf je 1 Aeq. Mn_2O_3 vorhanden ist, denn im anderen Falle enthält der Rückstand neben Mn_2O_3 auch Mn_2O_3, MnO. — Um auch in diesem Falle die Methode anwenden zu können, löst man, nach Krieger, eine Probe des gewogenen Niederschlages auf, setzt die Hälfte ihres Gewichtes Zinkoxyd zu, fällt mit kohlensaurem Natron, bestimmt die Menge des Niederschlages nach längerem Glühen an der Luft und wendet den so erhaltenen Rückstand oder einen aliquoten Theil desselben zur volumetrischen Bestimmung an. In diesem ist nun alles Mangan als Mn_2O_3 enthalten.

5. Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd von Baryt, Strontian und Kalk. Man versetzt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, fügt Cyankalium zu, erwärmt sehr gelinde, bis alles gefällte kohlensaure Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd wieder in Lösung ist, und filtrirt die kohlensauren alkalischen Erden von der Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium ab. Erstere werden in verdünnter Salzsäure gelöst und nach §. 154 getrennt, letztere scheidet man nach §. 160. 60

6. Kobalt- und Nickeloxydul von Magnesia. Man fällt die Lösung durch eine Mischung von unterchlorigsaurer Kali- und Aetzkali-Lösung. Den Niederschlag, welcher aus Nickelsuperoxyd, Kobaltoxyd und Magnesiahydrat besteht, digerirt man nach völligem Auswaschen noch feucht bei 30 bis 40° C. mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von $MgCl + 3HgCl$ und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird (Ulgren*). Die Lösung und das Waschwasser dampft man unter Zusatz von reinem Quecksilberoxyd ein und bestimmt die Magnesia nach §. 104. 3. b. — Die Oxyde des Nickels und Kobalts werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf unten anzugebende Weise geschieden. 61

7. Kobalt- und Nickeloxydul von Baryt, Strontian, Kalk. Man glüht die Chlormetalle in Wasserstoffgas (72).

---

*) Berzelius' Jahresber. 21. 146.

III. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von denen der dritten Gruppe und von einander.

§. 160.

Uebersicht:

Thonerde von . . .	Zinkoxyd:	62. 63. 66. 80. 83.
" "	Manganoxydul:	62. 63. 64. 74. 75. 80. 92.
" "	Nickeloxydul:	62. 63. 65. 83.
" "	Kobaltoxydul:	62. 63. 65. 83.
" "	Eisenoxydul:	62. 63. 64. 65.
" "	Eisenoxyd:	63. 64. 65. 69. 90.
Chromoxyd von . .	Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul:	62. 63. 73.
" "	Eisenoxyd:	63. 69. 73.
Zinkoxyd von . . .	Thonerde:	62. 63. 66. 80. 83.
" "	Chromoxyd:	62. 73.
" "	Manganoxydul:	66. 74. 75. 93.
" "	Nickeloxydul:	66. 68. 71. 87. 88.
" "	Kobaltoxydul:	66. 68. 71. 85. 88.
" "	Eisenoxyd:	62. 66. 77. 80. 89. 91.
Manganoxydul von	Thonerde:	62. 63. 64. 74. 75. 80. 92.
" "	Chromoxyd:	62. 63. 73.
" "	Zinkoxyd:	66. 74. 75. 93.
" "	Nickeloxydul:	67. 68. 72. 74. 75. 76.
" "	Kobaltoxydul:	67. 68. 72. 86.
" "	Eisenoxyd:	62. 77. 78. 80. 92.
Nickeloxydul von	Thonerde:	62. 63. 65. 83.
" "	Chromoxyd:	62. 63. 73.
" "	Zinkoxyd:	66. 68. 71. 82. 87. 88.
" "	Manganoxydul:	67. 68. 72. 74. 75. 76. 82.
" "	Kobaltoxydul:	76. 82. 84.
" "	Eisenoxyd:	62. 67. 77. 78. 91.
Kobaltoxydul von	Thonerde:	62. 63. 65. 83.
" "	Chromoxyd:	62. 63. 73.
" "	Zinkoxyd:	66. 68. 71. 82. 85. 88.
" "	Manganoxydul:	67. 68. 72. 82. 86.
" "	Nickeloxydul:	76. 82. 84.
" "	Eisenoxyd:	62. 67. 77. 81.
Eisenoxydul von	Thonerde:	62. 63. 64. 65.
" "	Chromoxyd:	62. 63. 73.
" "	Eisenoxyd:	62. 70. 79. 91. 94.
Eisenoxyd von	Thonerde:	63. 64. 65. 69. 90.
" "	Chromoxyd:	63. 69. 73.
" "	Zinkoxyd:	62. 66. 77. 80. 89. 91.
" "	Manganoxydul:	62. 77. 78. 80. 92.
" "	Nickeloxydul:	62. 67. 77. 78. 91.
" "	Kobaltoxydul:	62. 67. 77. 81.
" "	Eisenoxydul:	62. 70. 79. 91. 94.

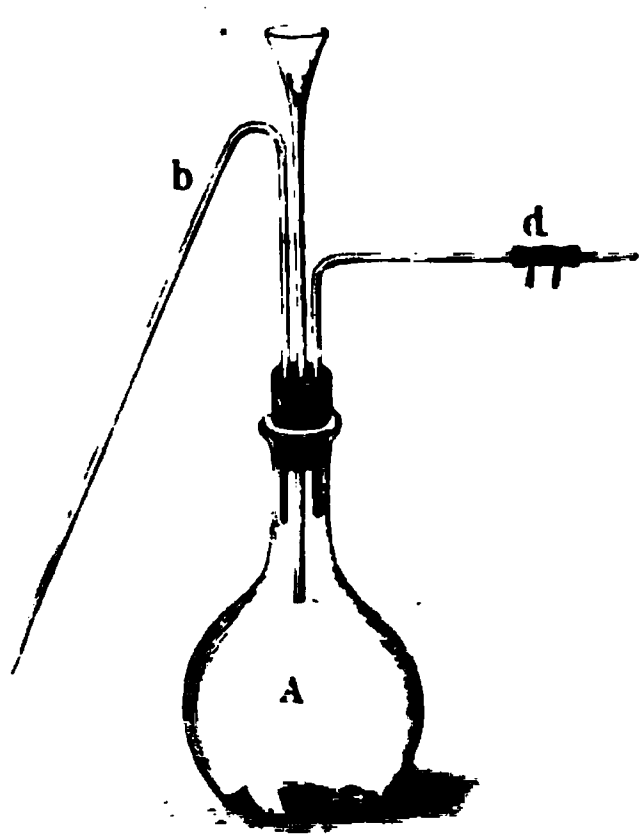
A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit einiger Oxyde durch kohlensauren Baryt beruht.*

Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd von allen übrigen Basen der vierten Gruppe.

Man versetzt die in einem Kolben enthaltene, ein wenig freie Säure 62
enthaltende, hinlänglich verdünnte Lösung (ist viel freie Säure zugegen, sättigt man den grössten Theil derselben mit kohlensaurem Natron) mit in Wasser fein aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt in mässigem Ueberschuss, verstopft und lässt in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Hierdurch wird Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd vollständig abgeschieden (die Abscheidung des Chromoxydes erfordert am meisten Zeit), während die anderen Basen gelöst bleiben; nur von Kobalt- und Nickeloxydul schlagen sich meist Spuren mit nieder, welchem Uebelstande sich aber, wenigstens was Nickel betrifft, durch Zusatz von Salmiak zu der zu fällenden Flüssigkeit vorbeugen lässt (Schwarzenberg*). Man decantirt, rührt mit kaltem Wasser auf, lässt absitzen, decantirt nochmals, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält ausser den gefällten Oxyden kohlensauren Baryt, das Filtrat ausser den nicht gefällten Oxyden ein Barytsalz. —

Fig. 78.



Sollte Eisenoxydul zugegen gewesen sein, und man die Absicht hegen, dies auf die genannte Art von Eisenoxyd etc. zu trennen, so muss während der ganzen Operation die Luft abgeschlossen werden. Man nimmt alsdann die Auflösung der Substanz, die Fällung, wie das Auswaschen durch Decantation, in einem Kolben (*A* Fig. 78) vor, durch welchen man Kohlensäure leitet (*d*). Das Nachfüllen des ausgekochten und bei Luftabschluss erkalteten Auswaschwassers geschieht durch ein Trichterrohr, das Ablassen durch einen im Kork verschiebbaren Heber (*b*), welche beide, mit Talg bestrichen, luftdicht im Stopfen eingepasst sind.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

2. *Methode, welche auf der Ausfällung der Oxyde der vierten Gruppe durch Schwefelnatrium aus durch Weinsäure vermittelter alkalischer Lösung beruht.*

Thonerde und Chromoxyd von den Oxyden der vierten Gruppe. Man versetzt die Lösung mit Weinsteinsäure, dann mit reiner Natron- oder Kalilauge, bis die Flüssigkeit wieder klar ist*), fügt Schwefelnatrium zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr grünlich oder bräunlich gefärbt erscheint, decantirt, rührt den Niederschlag mit schwefelnatriumhaltigem Wasser auf, decantirt nochmals, bringt nun den alle Metalle der vierten Gruppe enthaltenden Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus und trennt im Niederschlage die Metalle nach B. — Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt den Rückstand und trennt die Thonerde von der erzeugten Chromsäure nach §. 157. 63

B. Speciellere Methoden.

1. *Methoden, welche auf der Löslichkeit der Thonerde in ätzenden Alkalien***) beruhen.*

a. Thonerde von Eisenoxyd und Oxydul und kleinen Mengen von Manganoxydul (nicht aber von Nickel- und Kobaltoxydul). Man erhitzt die saure ziemlich concentrirte Lösung in einem Kolben zum Sieden, nimmt vom Feuer und reducirt das vorhandene Eisenoxyd durch schwefligsaures Natron. Die noch einige Zeit im Sieden erhaltene Flüssigkeit neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, fügt dann reine Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht längere Zeit. Bei Anwesenheit von viel Eisen muss der Niederschlag schwarz und körnig werden, zum Zeichen, dass er in Oxyduloxyd übergegangen ist. (Das anfängliche, dem Kochen vorausgehende Stossen wird sowohl durch einen eingelegten, spiralförmigen Platindraht, als durch beständiges Hin- und Herbewegen der Flüssigkeit vermieden. Sobald dieselbe wirklich kocht, hört das Stossen von selbst auf.) Man lässt jetzt absitzen, indem man vom Feuer nimmt, giesst die klare Flüssigkeit durch ein nicht zu poröses Filter, kocht den Niederschlag nochmals mit neu zugefügter Natronlauge und wäscht ihn erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Das alkalische Filtrat säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali (38), concentrirt durch Abdampfen und fällt daraus die Thonerde nach §. 105. a. (Journ. f. prakt. Chem. 45. 261). Das Kochen der gefällten Oxyde mit Natron- 64

*) Chromoxyd und Zinkoxyd können zusammen nicht in alkalische Lösung gebracht werden (Chancel, Compt. rend. 43. 927, — Journ. f. prakt. Chem. 70. 378).

**) Statt Kali- oder Natronlauge kann zur Trennung der Thonerde von Eisen auch Aethylammin genommen werden (Sonnenschein, Journ. f. prakt. Chem. 67. 148).

lauge geschieht — wenn man eine etwas grosse Silber- oder Platinschale hat — besser in einer solchen. — Man vermeide wohl thon- und kieselerdehaltige Natronlauge.

Ist Chromoxyd zugegen gewesen, so findet sich dies zwar der Hauptmasse nach bei dem Eisenoxyd, eine kleine Menge ist aber zu Chromsäure oxydirt worden und findet sich daher in der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit.

b. Die in a. beschriebene Methode wird oft auch ausgeführt ohne Reduction des Eisenoxyds. Man fällt zuerst mit Ammon, decantirt, filtrirt, wäscht aus, bringt den Niederschlag noch feucht ohne Wasser anzuwenden in eine Platinschale, entfernt die Reste, welche noch am Filter haften, durch erwärmte Salzsäure, welche man in die Platinschale ablaufen lässt. Das durch Auswaschen des Filters entstehende Waschwasser hebt man gesondert auf. Nachdem sich der Niederschlag in der Platinschale gelöst hat, fügt man sehr vorsichtig kohlensaures Natron in concentrirter Lösung zu, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, erhitzt, zuletzt zum Kochen, entfernt die Lampe und bringt nun ein Stück reines Kalihydrat hinzu, gross genug, um den entstehenden Thonerdeniederschlag wieder aufzulösen, während das Eisenoxydhydrat ausgeschieden bleibt. Man spült jetzt die Platinschale in das das Waschwasser enthaltende Becherglas, wäscht endlich das Eisenoxyd erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus und verfährt mit dem Filtrate nach a.

Enthält die Flüssigkeit, in welcher Eisenoxyd und Thonerde durch Aetzkali getrennt werden sollen, Kalk oder Magnesia, so bleibt sehr leicht etwas Thonerde ungelöst.

c. Thonerde von Eisenoxyd und Oxydul, Kobalt- und 65
Nickeloxydul. Man schmelzt die Oxyde mit Kalihydrat im Silbertiegel, kocht die Masse mit Wasser und filtrirt die alkalische, die Thonerde enthaltende Elüssigkeit von den thonerdefreien, aber kalihaltigen, Oxyden ab (H. Rose).

2. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren oder der essigsauren Lösungen zu Schwefelwasserstoff beruhen.*

a. Zinkoxyd von Thonerde und den Oxyden der vierten 66
Gruppe. Man fällt die von unorganischen Säuren freie, überschüssige Essigsäure in genügender Menge enthaltende Lösung der essigsauren Salze durch Schwefelwasserstoff, wodurch nur das Zink niedergeschlagen wird (§. 108. b.). Die Oxyde erhält man in der Regel am leichtesten in essigsaurer Lösung, indem man sie in schwefelsaure Salze verwandelt und dann essigsauren Baryt in genügender Menge zufügt. — Man leitet alsdann, ohne zu erwärmen und ohne abzufiltriren, in die, nöthigenfalls noch mit Essigsäure versetzte, Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. — Fällt der Niederschlag, wie dies zuweilen der Fall ist, grau aus, so kann man, wenn mitgefälltes Schwefeleisen Ursache der Färbung ist, dadurch helfen, dass man gelinde erwärmt und dann nochmals Schwefelwasser-

stoff einleitet. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt, wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man erhitzt ihn dann mit Salzsäure, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Zink nach §. 108. a. — In der von dem Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man, nach Ausfällung des Barytes, die anderen Oxyde.

b. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und den Oxyden des Eisens. Man fällt die salpetersäurefreie Lösung, nachdem man etwaige freie Säure durch Ammon abgestumpft hat, mit Schwefelammonium, fügt dann sehr verdünnte Salzsäure (H. Rose) oder Essigsäure (Wackenroder) zu, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein bis zur Sättigung, während man die Flüssigkeit öfters umrührt. Unter diesen Umständen löst sich Schwefelmangan und Schwefeleisen, während Schwefelkobalt und, wenngleich weniger vollkommen, Schwefelnickel ungelöst bleiben. — Behandelt man die aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammon und Schwefelammonium neuerdings gefällten Schwefelmetalle nochmals auf gleiche Weise, so sind die Resultate sehr annähernd. Die Vorsicht erheischt aber hier eine Prüfung der gewogenen Kobalt- und Nickelverbindungen auf Mangan und Eisen dringend. 67

c. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und Zinkoxyd. 68

α. Man erhitzt das gewogene Gemenge der Oxyde in einem in eine Röhre geschobenen Porzellan- oder Platinschiffchen zum dunkeln Rothglühen, während man Schwefelwasserstoffgas darüber leitet. Nachdem die erzeugten Schwefelmetalle im Gasstrome erkaltet sind, digerirt man sie mehrere Stunden lang mit kalter verdünnter Salzsäure, welche nur das Schwefelmangan (und Schwefelzink) löst. Die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts bleiben rein zurück (Ebelmen *).

β. Man fällt mit kohlensaurem Natron, filtrirt, wäscht aus, glüht, mischt 1 Thl. mit 1,5 Thl. Schwefel und 0,75 Soda, erhitzt in einem Retörtchen möglichst stark $^1/_2$ Stunde lang. Nach dem Erkalten zieht man das erzeugte Schwefelzink (und Schwefelmangan) mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) aus (Brunner **).

3. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde und Chromoxyd.

α. Nach Rivot ***). Man fällt mit Ammon, erhitzt, filtrirt, glüht, wägt, zerreibt und wägt eine Portion in einem kleinen Porzellannachen 69

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 72. 329. Ebelmen hat sein Verfahren nur zur Trennung des Co O und Ni O von Mn O angegeben.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364. Brunner hat die Methode nur für Nickel und Zink angegeben.

***) Annal. de Chim. et de Phys. XXX. 188. Journ. f. prakt. Chem. 51. 338.

ab. Diesen bringt man in eine horizontal liegende Porzellanröhre, in deren eines Ende man durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas einströmen lässt. Das andere Ende ist durch einen Stopfen verschlossen, in den eine engere, offene Glasröhre eingepasst ist. Nachdem die Luft aus dem Apparate getrieben, erhitzt man die Porzellanröhre allmählich zum Rothglühen und unterhält diese Temperatur so lange sich noch Wasser bildet (etwa 1 Stunde lang). Man lässt die Röhre unter fortwährendem Einströmen von Wasserstoff erkalten, nimmt den Nachen heraus und wägt ihn. Der Gewichtsverlust giebt die Menge des an Eisen zu Oxyd gebunden gewesenen Sauerstoffs an. — Will man die Oxyde getrennt bestimmen, was namentlich dann nöthig erscheint, wenn viel Thonerde und wenig Eisenoxyd zugegen ist, so behandelt man das Gemenge von Thonerde, Chromoxyd und metallischem Eisen mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 30 bis 40 Wasser (oder mit Wasser, dem man nach und nach sehr wenig Salpetersäure zusetzt). Das Eisen löst sich, Thonerde und Chromoxyd bleiben zurück. Diese wägt man direct, jenes fällt man nach Kochen der Lösung durch Ammon. — Die Probeanalysen, welche Rivot mittheilte, sind sehr befriedigend. Die Methode ist namentlich dann sehr zu empfehlen, wenn viel Thonerde und wenig Eisen vorhanden ist.

β. Deville leitet, nach geschehener Reduction durch Wasserstoff (wie in α.), erst Chlorwasserstoff, dann wieder Wasserstoff durch die Röhre. Die Thonerde bleibt rein zurück, das Eisen verflüchtigt sich als Chlorür und wird entweder aus dem Verlust oder direct bestimmt. Soll letzteres geschehen, so löst man das in den Röhren und der tubulirten Vorlage befindliche Chlorür dadurch auf, dass man verdünnte Salzsäure zum Kochen erhitzt und die Dämpfe in die Porzellanröhre leitet. Der Tubus der Vorlage wird dabei abwärts gerichtet. (Deville hat seine Methode nur zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde benutzt; offenbar wird sie sich aber auch zu der des Eisenoxyds von Chromoxyd eignen.)

Anhang: *Zerlegung des Chromeisensteins* (nach Rivot*).

Man behandelt das fein gepulverte und geschlämmte Mineral nach α. Bei lebhafter Rothglühhitze wird in einer Stunde alles Eisenoxydul reducirt. Man digerirt die im Wasserstoffstrome erkaltete Masse 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure und hat dann Eisen, Kalk und Magnesia in Lösung, Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure im Rückstande.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul. Hat man eine Verbindung, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul, sonst aber keine Substanzen oder wenigstens keine solchen enthält, die durch Glühen in Wasserstoffgas 70

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 347

verändert werden, so glüht man sie in Wasserstoffgas heftig, lässt darin erkalten und erfährt so — als Gewichtsverlust — den Sauerstoff, der mit dem Eisen verbunden war. Die Menge des letzteren lässt sich je nach Umständen durch directes Wägen des Rückstandes oder durch eine weitere Analyse desselben feststellen. — Die Operation kann man entweder so ausführen, wie es in a. angegeben ist, oder auch in einer Kugelröhre. — Will man zur Controle das erzeugte Wasser wägen, so kann man den in §. 36 (Fig. 37) beschriebenen Apparat wählen. Der Gasometer ist alsdann statt mit Luft mit Wasserstoff zu füllen.

c. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxyd. Nach Ullgren*) fällt man unter den beim Zink nöthigen Vorsichtsmaassregeln (§. 108) die Lösung mit kohlensaurem Natron. Die Niederschläge werden sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man zerreibt sie alsdann fein, bringt einen abgewogenen Theil des Pulvers in die Kugel einer Kugelröhre und erhitzt dieselbe, während man einen langsamen Strom von Wasserstoff hindurchleitet, zum anfangenden Glühen. Sobald kein Wasser mehr gebildet wird, lässt man die Masse im Wasserstoffstrome erkalten. Sie enthält alles Kobalt und Nickel als Metall, alles Zink als Oxyd. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon gefüllt, verkorkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme (z. B. bei 40° C.) gelassen. Das Zinkoxyd löst sich hierbei vollständig auf unter Zurücklassung des Kobalts und Nickels, welche noch mehrmals mit kohlensaurem Ammon ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen werden. Die Quantität des Zinkoxyds erfährt man durch behutsames Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Glühen des Rückstandes. — Das Kobalt bleibt jedenfalls alkalihaltig (§. 111). 71

4. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul. Man scheidet zuerst die Oxyde in reiner Form ab. Dies geschieht bei einer von Ammonsalzen freien Lösung durch Fällung mit Natronlauge. Bei Gegenwart von sehr viel Ammonsalzen fällt man am zweckmässigsten mit Schwefelammonium, löst die ausgewaschenen Schwefelmetalle in Königswasser und fällt alsdann diese Lösung mit Natronlauge. 72

Die Oxyde oder einen gewogenen Theil derselben bringt man in eine Kugelröhre und setzt sie in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas einer mässigen Glühhitze aus, bis sie völlig in Chlormetalle verwandelt sind, bis demnach kein Wasser mehr gebildet wird, wozu eine lange Zeit erforderlich ist. — Man leitet alsdann, während man die Kugel stark erhitzt, trockenes Wasserstoffgas über die Chlormetalle und

*) Berzelius' Jahresbericht 21. 145

setzt dies so lange fort, bis nur noch schwache Nebel bemerklich sind, wenn man einen mit Ammon befeuchteten Glasstab dem Ausgange der Kugelröhre nähert. Kobalt- und Nickelchlorür werden hierdurch zu Metall reducirt, während das Manganchlorür unverändert bleibt. — Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und stellt sodann die Kugelröhre in einen Cylinder mit Wasser. Das Chlormangan kommt zum grossen Theil in Lösung, zum kleineren schwimmt es als braune Flocken in der Flüssigkeit umher, Kobalt und Nickel setzen sich rasch ab. Man giesst die Lösung sammt den suspendirten leichten Flocken ab, wäscht das Kobalt und Nickel auf einem gewogenen Filter zuerst mit ein wenig ganz verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ab, trocknet und wägt es (vergl. übrigens auch hier §. 111. b.). Die abgegossene Flüssigkeit sammt den Waschwassern concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure und fällt das Mangan mit kohlensaurem Natron (§. 109). — Resultate genau (H. Rose).

5. *Methoden, die auf der verschiedenen Fähigkeit, durch Oxydationsmittel in höhere Oxyde, oder durch Chlor in höhere Chloride übergeführt zu werden, beruhen.*

a. Chromoxyd von allen Oxyden der vierten Gruppe. 73
Man schmelzt die sämmtlichen Oxyde mit Salpeter und Soda, vergl. §. 157, kocht den Rückstand mit Wasser, setzt eine nicht zu kleine Menge Weingeist zu und erwärmt einige Stunden hindurch. Man filtrirt alsdann, bestimmt im Filtrat das Chrom nach §. 130, im Rückstande die Basen der vierten Gruppe. — Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Beim Schmelzen werden die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Mangans, das des letzteren jedoch nur theilweise, abgeschieden, während sich andererseits mangansaures (vielleicht auch etwas eisensaures) und chromsaures Kali bildet. Beim Kochen mit Wasser kommt dieses nebst übermangansaurem Kali in Auflösung, das durch die Bildung des letzteren entstandene Manganhyperoxyd, sowie die oben erwähnten Oxyde bleiben zurück. Bei Zusatz von Alkohol und gelindem Erwärmen wird das übermangansaure Kali zerlegt unter Abscheidung von Hyperoxyd. Man hat sonach bei der Filtration in Lösung alles Chrom als chromsaures Alkali, im Rückstande alle Metalle der vierten Gruppe.

Hat man mit der in der Natur vorkommenden Verbindung des Chromoxyds mit Eisenoxydul (dem Chromeisenstein) zu thun, so muss man darauf sehen, dass derselbe höchst fein geschlämmt sei, und dass das Schmelzen lange fortgesetzt werde. Da trotzdem meistens ein Antheil unzerlegt bleibt, was man daran erkennt, dass sich der vom Wasser nicht aufgenommene Rückstand nicht vollständig in Salzsäure löst, so verfährt man besser also: Man trägt in 8 Thle. geschmolzenen Borax 1 Thl. des feingepulverten Erzes, rührt oft um und lässt den Platintiegel noch eine halbe Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trockenes kohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun all-

mählich 3 Thle. eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu, indem man fleissig mit dem Platindraht umrührt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Schmelzens ist dann alles Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt, welches man durch Kochen mit Wasser löst. Der Rückstand muss sich vollständig in Salzsäure lösen (Hart*). Calvert**) glüht die feingepulverten Chromerze mit 3 bis 4 Thln. Natronkalk und 1 Thl. salpetersaurem Natron 2 Stunden lang zum Behufe ihrer Aufschliessung.

b. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul, Zink- 74
oxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Gibbs***). Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd und verfährt genau wie bei der Trennung des Mangans von der Magnesia.

c. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul und Zink- 75
oxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Schiel†), Rivot, Beudant und Daguin††) durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung, siehe (58) β.

d. Kobalt- und Manganoxydul von Nickeloxydul (nach 76
H. Rose†††). Man verdünnt die salzsaure, in einem geräumigen Kolben befindliche Lösung so mit Wasser, dass auf 2 Grm. der Metalloxyde 1 Liter Wasser kommt, leitet so lange Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt und der leere Raum des Kolbens damit erfüllt ist, setzt aufgeschlämmten kohlensauren Kalk im Ueberschuss zu, lässt unter öfterem Umschütteln 12 bis 18 Stunden in der Kälte stehen und filtrirt das gefällte Kobalt- und Manganoxyd von der alles Nickel enthaltenden Flüssigkeit ab.

Statt des Chlors hat Henry mit gutem Erfolge Brom angewandt. Denham Smith empfiehlt Zusatz einer verdünnten Lösung von Chlorkalk, die durch Zusatz von Schwefelsäure vollständig zersetzt worden ist, so dass kein unterchlorigsaures Salz unzersetzt übrig bleibt (andernfalls würde Nickel mit gefällt werden).

6. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der bernsteinsauren Salze beruht.*

Eisenoxyd von Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel- und 77
Kobaltoxydul. Man setzt zur Lösung, sofern sie nicht stark sauer ist, Salmiak und neutralisirt sie alsdann mit Ammon in der Art, dass der grössere Theil des Eisenoxyds ungefällt, ein ganz kleiner aber gefällt

---

*) Chem. Gaz. 1855. S. 458. — Journ. f. prakt. Chem. 67. 320.
**) Chem. Gaz. 1852. S. 280. Journ. f. prakt. Chem. 57. 256.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 56.
†) Sillim. Journ. 15. 275. — Schiel spricht nur von der Trennung des Mangans von Eisen und Nickel, offenbar muss es aber eben so gut auch von Thonerde und Zink geschieden werden können.
††) Compt. rend. 1853. 835. Journ. f. prakt. Chem. 61. 130.
†††) Pogg. Annal. 71. 545.

ist, fügt eine Auflösung von neutralem bernsteinsaurem (oder auch benzoësaurem) Ammon zu und filtrirt das bernsteinsaure Eisenoxyd von der die übrigen Metalle enthaltenden Lösung ab. Die Einzelnheiten des Verfahrens siehe §. 113. l. c. — Die Trennung ist bei gehöriger Sorgfalt ganz vollständig und namentlich dann zu empfehlen, wenn relativ viel Eisenoxyd zugegen ist.

7. *Methoden, die auf dem Verhalten neutralisirter Lösungen in der Kochhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxydul und anderen starken Basen. 78

Man versetzt die verdünnte Lösung mit viel Salmiak (auf 1 Oxyd mindestens 20 NH_4Cl), fügt kohlensaures Ammon in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise und in sehr verdünnter Lösung zu, so lange sich der entstehende Eisenniederschlag wieder löst, was anfangs rasch, zuletzt langsamer geschieht. Der richtige Punkt ist getroffen, wenn die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren hat, ohne dass man jedoch einen Niederschlag in derselben unterscheiden kann, und wenn sie — kalt stehend — nicht wieder klar, sondern eher trüber wird. Man erhitzt jetzt langsam zum Sieden und lässt dieses nach dem Entweichen aller Kohlensäure noch kurze Zeit andauern. Das Eisenoxyd scheidet sich als basisches Salz aus, welches sich, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, rasch absetzt. Man überzeugt sich durch Zusatz eines Tropfens Ammon, dass alles Eisen gefällt ist, setzt noch eine geringe Menge Ammon weiter zu, um das basische Eisensalz, welches Neigung hat sich beim Erkalten zu lösen, in Oxydhydrat überzuführen, und filtrirt alsdann. Die Flüssigkeit darf, wenn die Resultate genau werden sollen, im Liter nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd enthalten und muss von Schwefelsäure ziemlich frei sein, weil man bei deren Anwesenheit den richtigen Punkt der Sättigung nicht genau treffen kann. Herschel*), Schwarzenberg**).

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul. In Verbindungen, welche 79
sich in Salzsäure schwer lösen, aber durch mässig concentrirte Schwefelsäure unter 326° C. zerlegt werden (beim Sieden oxydirt sich Eisenoxydul, indem Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, Kobell***), trennt Scheerer†) Eisenoxyd von Eisenoxydul, indem er die Auflösung in einer Kohlensäureatmosphäre, welche während des ganzen Versuchs zu erhalten ist, bewerkstelligt, die Lösung durch Eintragen von luftfreien Eisstücken verdünnt, kohlensaures Ammon zufügt, bis die Säure fast abgestumpft ist, fein geriebenen Magnesit (nicht etwa Magnesia alba)

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 49. 306.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.
†) Pogg. Annal. 86. 91 u. 93. 448.

zufügt und 10 bis 15 Minuten kocht. Alles Eisenoxyd wird auf diese Art gefällt. Das Auswaschen geschieht in ähnlicher Art, wie in (62) angegeben mit Wasser, welches mit etwas schwefelsaurem Ammon versetzt, ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet ist. Kobell *) zieht zum Auflösen eine Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. starker Salzsäure vor.

8. *Methode, welche auf dem Verhalten der essigsauren Salze in der Siedhitze beruht.*

Eisenoxyd und Thonerde von Manganoxydul und Zinkoxyd, Verfahren siehe (57) d. und §. 113. 1. d. Resultate gut. 80

9. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der oxalsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul von Eisenoxyd. Man versetzt die möglichst neutrale Lösung mit zweifach kleesaurem Kali (oder mit Oxalsäure und soviel kohlensaurem Kali, dass die Flüssigkeit nur noch mässig sauer reagirt) und lässt 3 bis 4 Tage ruhig, gegen Sonnenlicht geschützt, stehen. Das oxalsaure Kobaltoxydul scheidet sich vollständig und eisenfrei aus. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser glüht man es im Wasserstoffstrom und wägt das metallische Kobalt. Resultate befriedigend (H. Rose). 81

10. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der salpetrigsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul von Nickeloxydul, auch von Manganoxydul und Zinkoxyd. Man fällt das Kobalt nach §. 111. 4., als salpetrigsaures Kobaltoxydkali. Die anderen Basen bleiben gelöst (Fischer **), A. Stromeyer ***). 82

11. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten zu Cyankalium beruhen.*

a. Thonerde von Zinkoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul. Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Natron, fügt Cyankalium in genügender Menge zu und digerirt in der Kälte, bis die gefällten kohlensauren Salze des Zinkoxyds, Kobalt- und Nickeloxyduls wieder gelöst sind. Die abgeschiedene Thonerde wird abfiltrirt und ausgewaschen. Da sie alkalihaltig ist, so muss sie in Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Ammon gefällt werden (Fresenius und Haidlen †). 83

b. Kobaltoxydul von Nickeloxydul.

Nach Liebig ††). Man versetzt die von anderen Oxyden freie Lö- 84

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.
**) Pogg. Annal. 72. 477.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.
†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.
††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 65. 244.

sung beider Oxyde mit Blausäure, dann mit Kalilauge und erwärmt bis Alles gelöst ist. (Statt Blausäure und Kali kann man auch cyansäurefreies Cyankalium anwenden.) Die rothgelbe Lösung erhitzt man — um die freie Blausäure zu entfernen — zum Sieden. Hierdurch geht das Cyankobalt-Cyankalium (K Cy, Co Cy), welches man anfangs in Lösung hatte, unter Wasserstoffentwickelung in Kobaltidcyankalium ($Co_2 Cy_6$, 3 K) über *), während das in der Lösung enthaltene Cyannickel-Cyankalium sich nicht verändert. Man setzt nun der warmen Auflösung feingeriebenes und aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu und kocht. Hierdurch wird alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt, indem das Quecksilber an seine Stelle tritt. (War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds neutral, so wird sie nach dem Kochen mit demselben alkalisch.) Der anfangs grünliche, bei Quecksilberoxydüberschuss gelbgraue Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht; es bleibt reines Nickeloxydul.

Um im Filtrat das Kobalt zu bestimmen, übersättigt man dasselbe mit Essigsäure, fällt mit Kupfervitriol in der Siedhitze, kocht eine Zeit lang, filtrirt das gefällte Kobaltidcyankupfer ($Co_2 Cy_6$, 3 Cu + 7 HO) ab, zersetzt es durch Kochen mit Kalilauge und berechnet aus dem gewogenen Kupferoxyd die Menge des Kobaltes. — Bequemer und directer ist folgendes von Wöhler **) zugefügte Verfahren. Man neutralisirt das Filtrat fast mit Salpetersäure (schwach alkalische Reaction schadet nichts) und fügt eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu. Der weisse, alles Kobalt enthaltende Niederschlag von Kobaltidcyanquecksilber lässt sich leicht auswaschen und liefert, unter Luftzutritt geglüht, reines Kobaltoxyduloxyd (welches am sichersten mit Wasserstoff reducirt wird, §. 111).

Statt das Nickel mit Quecksilberoxyd auszufällen, kann man, nach Liebig ***), die durch Kochen von der freien Blausäure befreite und erkaltete Lösung mit Chlor übersättigen, und den sich bildenden Niederschlag von Cyannickel durch Zusatz von Natron- oder Kalilauge stets wieder in Auflösung bringen. Das Chlor hat auf das Kobaltidcyankalium keine Wirkung, während das Cyannickel-Cyankalium zersetzt und alles Nickel als schwarzes Hyperoxyd gefällt wird.

c. Kobaltoxydul von Zinkoxyd. Man fügt zu der etwas freie 85
Salzsäure enthaltenden Lösung beider Oxyde so viel gewöhnliches (nach Liebig's Methode bereitetes) Cyankalium, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen Salzsäure zusetzt, doch nicht so viel, dass die Lösung sauer würde. — Man mischt alsdann die Lö-

*) 2 (Co Cy, K Cy) + K Cy + Cy H = ($Co_2 Cy_6$, 3 K) + H.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 70. 256.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm 87. 128.

sung mit Salzsäure in einem schief stehenden Kolben und kocht sie damit, bis das erst niedergefallene Kobaltidcyanzink gelöst und alle Blausäure ausgetrieben ist. Man setzt jetzt Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht, bis man eine klare Lösung erhalten hat (man kann annehmen, dass in derselben alles Kobalt als Kobaltidcyankalium und alles Zink als Zinkoxydalkali enthalten sei), und fällt aus derselben das Zink durch Schwefelwasserstoff (§. 108). Mit dem Filtrate verfährt man, um das Kobalt zu bestimmen, nach (84). — Die Scheidung ist einfach in der Ausführung und vollständig (Fresenius und Haidlen).

d. Kobaltoxydul von Manganoxydul. Man versetzt die Lösung beider mit Blausäure, dann mit Kali- oder Natronlauge und erwärmt. War die Menge Blausäure genügend, so löst sich das zuerst niedergefallene Kobaltcyanür völlig wieder auf, während das Mangancyanür grösserentheils ungelöst bleibt. Man filtrirt und verfährt mit dem Filtrate genau wie bei der Scheidung des Kobalts vom Nickel. Die beiden Manganniederschläge glüht man zusammen. Wenn das beigemengte Quecksilberoxyd entwichen ist, bleibt Manganoxyduloxyd. — Man ersieht, dass sich somit Kobalt auch von Nickel und Mangan gleichzeitig trennen lässt. Man erhält in dem Fall den gelöst gewesenen Theil des Mangans beim Nickeloxydul. — Vergl. auch Flajolot, Journ. f. prakt. Chem. 61. 110. 86

e. Nickeloxydul von Zinkoxyd.

Man vermischt die concentrirte Auflösung beider mit überschüssiger concentrirter reiner Kalilauge, dann mit soviel wässeriger Blausäure, dass sich der Niederschlag wieder klar löst, fügt eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium) zu, lässt das gefällte Schwefelzink in Digestionswärme absitzen, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Nickel, indem man mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure, oder statt der letzteren, mit chlorsaurem Kali längere Zeit erhitzt und abdampft und endlich mit Kalilauge fällt (Wöhler*). 87

12. *Methoden, die auf der Flüchtigkeit des Zinks beruhen.*

a Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxyd. Berzelius**) giebt zur absoluten Scheidung des Kobalts und Nickels vom Zink folgende Methode an. Man fällt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, kocht und filtrirt das etwas Zinkoxyd enthaltende Nickel- und Kobaltoxydulhydrat von der Lösung des Zinkoxyds in Aetzkali ab, wäscht vollständig mit kochendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Zink (siehe §. 108). — Den Niederschlag trocknet, glüht und wägt man, mischt ihn alsdann in einem Porzellantiegel mit reinem (aus Alkohol umkrystallisirtem) Zucker, erhitzt langsam bis zum vollständigen Verkohlen des Zuckers, setzt alsdann den mit seinem Deckel bedeckten Porzellantiegel 88

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 89. 376.
**) Berzelius' Jahresbericht 21. 144.

in ein Bad von Magnesia in einen grösseren, ebenfalls bedeckten Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, kohlehaltiges Nickel und Kobalt bleiben zurück, das Zink raucht vollständig weg; den Rückstand behandelt man mit Salpetersäure und bestimmt die Oxyde durch Fällung mit Kalilauge und Wägung des Niederschlages. Die Differenz dieses Gewichtes und des zuvor erhaltenen ist gleich der Menge des mit niedergefallenen Zinkoxyds. — Diese Methode kann nur bei der Trennung des Nickels vom Zink ganz genaue Resultate liefern (vergl. §. 111. b.).

b. Zink von Eisen in Legirungen. Nach Bobierre lassen 89
sich dieselben leicht und sicher analysiren, indem man sie im Wasserstoffgasstrome glüht (115).

13. *Methoden, die auf der volumetrischen Bestimmung eines Körpers und Ermittelung des anderen aus der Differenz beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde. Man fällt beide mit Ammon 90
(§. 105. a. und §. 113. 1.). Den gewogenen Rückstand löst man ganz oder von demselben einen aliquoten Theil durch Digestion mit concentrirter Salzsäure, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln mit salzsäurehaltigem Wasser, und bestimmt das Eisen maassanalytisch nach §. 113. 2. Die Thonerde ergiebt sich aus der Differenz. Diese Methode ist namentlich dann empfehlenswerth, wenn relativ wenig Eisenoxyd zugegen ist. Stehen irgend grössere Mengen zu Gebote, so ist es natürlicherweise weit bequemer die Lösung durch Wägung oder Messen in zwei Theile zu theilen und in einem Eisenoxyd + Thonerde, im anderen aber das Eisen zu bestimmen. Anstatt das Eisen maassanalytisch zu bestimmen, kann man es auch, nach Zusatz von Weinsäure und Ammon, mit Schwefelammonium fällen.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul, (Zinkoxyd, Nickeloxydul).

α. Man bestimmt in einer Probe die Gesammtmenge des Eisens 91
als Oxyd, oder maassanalytisch. Eine zweite löst man durch Erwärmen mit Salzsäure in einem Kolben, durch welchen man — um die Luft abzuhalten — Kohlensäure leitet, verdünnt und bestimmt das Eisenoxydul volumetrisch (§. 112. 2. a.). Das Eisenoxyd ergiebt sich aus der Differenz. — Dies bequeme und genaue Verfahren dürfte wohl die älteren und complicirteren Methoden, Eisenoxydul neben Eisenoxyd zu bestimmen, allmählich verdrängen. Ist die Verbindung, in welcher Eisenoxyd und Oxydul bestimmt werden soll, durch Säuren schwer zersetzbar, so schmelzt man sie mit Borax (1 Thl. Mineral, 5 bis 6 Thle. Boraxglas) in einem Retörtchen zusammen, welches mit einer Stickstoff (durch Verbrennen von Phosphor in Luft dargestellt) enthaltenden Flasche communicirt (eine Kohlensäureatmosphäre ist weniger zu empfehlen). Die mit dem Glase zer-

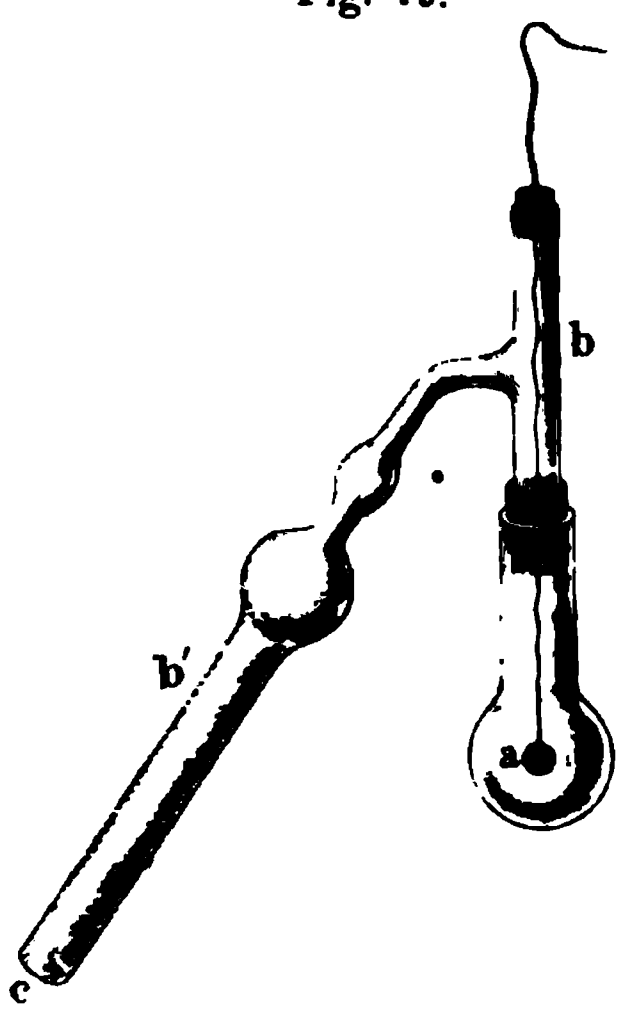
riebene Masse löst man dann in einer Kohlensäureatmosphäre in kochender Salzsäure (Hermann, v. Kobell).

Auch neben Zinkoxyd, Nickeloxydul etc. lässt sich das Eisen ohne Schwierigkeit maassanalytisch bestimmen, und sehr oft ist es in der That wirklicher Scheidung vorzuziehen, in einem Theil der Lösung Eisenoxyd + Zinkoxyd oder + Nickeloxydul, in einem andern das Eisen allein zu ermitteln und somit das beigemengte Oxyd aus der Differenz zu finden. Doch darf dies nur geschehen, wenn das Eisen in relativ geringer Menge vorhanden ist.

β. Eisenoxyd von Eisenoxydul, nach Bunsen. Man füllt das Kölbchen *d* (Fig. 65, §. 130) zu zwei Dritteln mit rauchender Salzsäure an und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure, indem man einige Körnchen kohlensaures Natron in die Säure wirft. Sodann wirft man die in einem offenen kurzen Röhrchen abgewogene und befindliche Substanz und endlich eine abgewogene, etwas überschüssige Menge saures chromsaures Kali, die sich ebenfalls in einem solchen Röhrchen befindet, in das Kölbchen, steckt das Entwickelungsrohr auf und verfährt im Uebrigen nach §. 130. d. *β.* Man erhält natürlicherweise weniger freies Jod, als wenn mit dem chromsauren Kali kein Eisenoxydul aufgelöst worden wäre, indem ein Theil des entbundenen Chlors verwendet wird, um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, und zwar entspricht je 1 Aeq. Jod, welches man weniger erhält, als dem angewandten chromsauren Kali entspricht, 2 Aeq. Eisenoxydul.

Will man in einer zweiten Probe die Gesammtmenge des Eisens bestimmen, so löst man die Probe ebenfalls in dem Kölbchen in Salzsäure auf und bewirkt die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch eine Kugel von chemisch reinem Zink, die an einen feinen Platindraht gegossen ist. Um dabei jeden Luftzutritt abzuhalten, versieht man das Kölbchen während des Kochens mit dem Aufsatze *bb'*, Fig. 79.

Fig. 79.



Sobald man an der farblosen Beschaffenheit der Flüssigkeit erkannt hat, dass die Reduction vollendet ist, kühlt man das Kölbchen in kaltem Wasser ab, lüftet das obere Stöpselchen, wirft einige Körnchen kohlensaures Natron in die Säure, zieht die Zinkkugel in das Rohr *b* empor, spritzt die daran hängende Flüssigkeit in das Kölbchen ab und entfernt *bb'*. Nach raschem Zusatze des abgewogenen chromsauren Kalis verfährt man nun wie eben angegeben.

c. Manganoxydul von Thonerde und Eisenoxyd, nach 9
Krieger*). Man fällt mit kohlensaurem Natron, digerirt den Niederschlag eine Zeit lang mit der Flüssigkeit, wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aufs Beste aus, trocknet, glüht und bestimmt in einer Probe das Mangan wie in (59). Man beachte, dass der Niederschlag das Mangan als Mn_3O_4 enthält.

d. Manganoxydul von Zinkoxyd, nach Krieger. Man 9
fällt mit kohlensaurem Natron kochend, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht. Der Niederschlag ist, wenn die Menge des Zinks genügend war, $ZnO + xMn_2O_3$. Man wägt eine Portion ab und bestimmt das Mangan wie in (59). — Bei unzureichendem Zinkgehalte verfährt man nach (59).

14. *Indirecte Methode.*

Eisenoxyd von Eisenoxydul. Von den vielen indirecten 94
Methoden, welche in Vorschlag gekommen, durch Einführung der Chamäleonlösung zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens aber ziemlich entbehrlich geworden sind, erwähne ich nur die folgende: Man löst wie in (91), setzt zur Auflösung gelöstes Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und lässt das ausgeschiedene reducirte Gold absitzen. Man filtrirt es alsdann ab und bestimmt seine Menge nach §. 123. In der Auflösung oder in einer anderen Portion der Substanz bestimmt man alsdann die Totalmenge des Eisens. — Die Berechnung liegt auf der Hand, wenn man sich erinnert, dass 1 Aeq. ausgeschiedenes Gold 6 Aeq. Eisenchlorür oder Eisenoxydul entspricht ($6FeCl + AuCl_3 = 3Fe_2Cl_3 + Au$) (H. Rose).

IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Kalk- und Bittererde, des Kalis und Natrons.

§. 161.

Da die oben genannten Oxyde bei der Analyse der meisten Silicate und auch sonst in vielen Fällen neben einander vorkommen, so widme ich den zu ihrer Trennung dienenden combinirten Verfahrungsweisen einen besonderen Paragraphen.

1. *Methode, welche auf der Anwendung des kohlensauren Baryts beruht. Dieselbe ist namentlich empfehlenswerth, wenn das Gemenge wenig Kalk enthält.*

Man fällt das Eisen (welches als Oxyd vorhanden sein muss) und 95
die Thonerde durch kohlensauren Baryt**) und trennt beide nach einer

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 261.

**) Ehe man den kohlensauren Baryt zusetzt, ist es unumgänglich nöthig, zu prüfen, ob aus der salzsauren Lösung desselben durch Schwefelsäure Alles ausgefällt wird, so zwar, dass das Filtrat, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand lässt.

der im §. 160 angegebenen Methoden, nachdem zuvor der Baryt abgeschieden worden ist. — Aus dem Filtrate fällt man entweder das Mangan durch gelbliches Schwefelammonium, oder — nach Zusatz von ein wenig Salzsäure und Sättigen mit Chlor — durch kohlensauren Baryt, oder — nach Gibbs' Vorschlag — mit Bleihyperoxyd. — Wählte man ersteres, so ist der Niederschlag des Schwefelmangans in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit etwas Schwefelsäure zu versetzen, abzufiltriren und das Mangan nach §. 109. 1. a. zu bestimmen; fällte man mit kohlensaurem Baryt, so ist im Niederschlage das Mangan nach §. 159 zu trennen; wandte man Bleihyperoxyd an, so verfährt man mit dem entstandenen Niederschlage nach §. 162. — Man fällt jetzt die verdünnte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, fällt — bei Anwendung des Bleihyperoxyds — die letzten Bleispuren mit Schwefelwasserstoff, dann den Kalk mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und trennt die Magnesia von den Alkalien nach einer der in §. 153 angegebenen Methoden.

Bei grösseren Mengen Thonerde und kleinen von Eisen und Mangan kann man auch die Lösung zuerst mit Chlor sättigen, dann mit kohlensaurem Baryt Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd zugleich fällen, den Niederschlag in Salzsäure lösen, den Baryt durch Schwefelsäure im kleinsten Ueberschuss, dann die drei Basen durch kohlensaures Natron fällen und den Niederschlag, nach bestem Auswaschen, glühen und wägen; er enthält das Mangan als Mn_3O_4. Bestimmt man nun dieses und das Eisenoxyd volumetrisch, so ergiebt sich die Thonerde aus der Differenz. Man ersieht leicht, dass man eine und dieselbe Probe erst zur Mangan-, dann zur Eisenbestimmung verwenden kann, vergl. (92) und (90). Bei dieser Methode ist nur das Bedenken, dass man gar leicht einen kleinen Ueberschuss von Thonerde findet, indem dieselbe, mit fixem Alkali gefällt, durch Auswaschen kaum ganz davon zu befreien ist. Man kann daher die gemeinsame Fällung der Thonerde, des Eisens und Mangans auch mit Ammon vornehmen, nachdem man die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt oder mit unterchloriger Säure versetzt hat. Doch ist es dann räthlich, den Niederschlag erst nach längerem Stehen bei Luftabschluss abzufiltriren. Auch muss man sich mit Sorgfalt überzeugen, dass im Filtrat kein Mangan mehr enthalten ist, was durch Zusatz von Schwefelammonium und längeres Hinstellen geschehen kann.

2. *Methode, welche auf der Anwendung essigsaurer Alkalien beruht.*

Man entfernt zunächst etwa vorhandenen zu grossen Säureüber- 96
schuss durch Abdampfen, verdünnt, fügt kohlensaures Natron *) zu, bis fast neutral (ein bleibender Niederschlag darf noch nicht entstanden sein),

*) Sollen im Filtrate die Alkalien bestimmt werden, so muss man die Natronsalze durch die entsprechenden Ammonsalze ersetzen.

dann essigsaures Natron und verfährt überhaupt nach (57) d. Der Niederschlag wird nach bestem Auswaschen getrocknet, geglüht, gewogen. Man löst ihn in concentrirter Salzsäure (wobei oft etwas Kieselsäure ungelöst bleibt, die man abzufiltriren, zu glühen und zu wägen hat) und bestimmt das Eisen maassanalytisch nach §. 113. 2. Die Thonerde ergiebt sich aus der Differenz. — Aus dem das Mangan, die alkalischen Erden und Alkalien enthaltenden Filtrate fällt man das erstere mit Chlor nach (58) β., schlägt dann den Kalk mit oxalsaurem Ammon und endlich die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nieder. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so scheidet man dagegen die Magnesia nach (18) ab. — Diese Methode ist bequem und entspricht ihrem Zwecke sehr gut. Ich lasse dieselbe gegenwärtig vielfach anwenden.

3. *Methode, welche auf der Anwendung des Schwefelammoniums beruht.*

Man versetzt mit Ammon, bis eben ein Niederschlag zu entstehen 97
anfängt, dann mit gelblichem Schwefelammonium und filtrirt, nach geeignetem Absitzen, den Eisen, Mangan und Thonerde enthaltenden Niederschlag ab. — Im Filtrate trennt man Kalk, Magnesia und die Alkalien wie in (96). Den Niederschlag löst man in Salzsäure und trennt Thonerde von Eisen und Mangan durch Aetzkali (64), dann Eisen und Mangan durch bernsteinsaures Ammon.

Die folgenden Methoden sind namentlich bequem, wenn Mangan nicht oder nicht in bestimmbarer Menge zugegen ist.

4. *Methoden, welche auf der Anwendung des Ammons beruhen.*

a. Man fällt Eisenoxyd und Thonerde mit Ammon, siehe (38). 98
Der Niederschlag enthält leicht kleine Mengen von Kalk und etwas bedeutendere von Magnesia, die Flüssigkeit dagegen oft noch etwas Thonerde. Man wäscht durch wiederholtes Decantiren, zuletzt auf dem Filter aus. — Im Niederschlag scheidet man die Thonerde durch Kalihydrat ab (64). — Den vorzugsweise aus Eisenoxydhydrat bestehenden Niederschlag trocknet und glüht man, digerirt ihn mit rauchender Salzsäure, filtrirt etwa bleibende Kieselsäure ab, und fällt dann das Eisenoxyd mit Ammon. Das hier gewonnene Filtrat, welches ein wenig Kalk und Magnesia enthält, vereinigt man mit der ersten die Hauptmenge dieser Basen enthaltenden Flüssigkeit, concentrirt stark (am besten in einer Platinschale), fällt die noch gelöste Spur Thonerde mit Ammon und scheidet im Filtrat Kalk und Magnesia. — Sollen auch die Alkalien bestimmt werden, so müssen die Spuren Kalk und Magnesia, welche mit dem Eisenoxyd niedergefallen waren, für sich bestimmt werden, weil deren Lösung meist (von der Thonerdetrennung her) etwas alkalihaltig ist. — Ist Mangan zugegen, so erhält man es theils im Niederschlag, theils in der Lösung, was unangenehm und störend ist. Sättigt man aber die Flüssigkeit mit Chlor, ehe man mit Ammon fällt,

so erhält man es, wenigstens wenn seine Menge gering ist, vollständig im Niederschlage.

b. Man fällt Thonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Ammon, kohlen- 99
saures und oxalsaures Ammon in einem Act, decantirt, filtrirt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fügt Weinsäure zu, so dass Eisenoxyd und Thonerde unfällbar werden, und schlägt alsdann den Kalk mit Ammon als oxalsauren Kalk nieder. In der Lösung trennt man Eisen und Thonerde nach (63); im ersten Filtrate dagegen Magnesia und Alkalien nach (18). Wenn im letzteren Schwefelsäure, so entfernt man diese zuerst durch Chlorbaryum, und trennt alsdann, nachdem man durch Abdampfen mit Oxalsäure, Glühen und Behandeln mit siedendem Wasser die alkalischen Erden von den Alkalien geschieden hat, Baryt von Magnesia (19). (Mitscherlich, Lewinstein *).

c. Man trocknet und glüht den sorgfältig ausgewaschenen Ammon- 100
niederschlag, setzt alsdann — ohne den Niederschlag zu pulvern — mindestens die zehnfache Menge wasserfreies kohlensaures Natron zu, bedeckt den Tiegel und erhitzt das Gemenge über der Plattner'schen Spinne, mit dem Gasgebläse oder sonst auf geeignete Weise (eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge genügt nicht), bis keine Zersetzung des kohlensauren Natrons mehr bemerkt wird, mindestens $^3/_4$ Stunden lang. Man kocht die geschmolzene Masse, am besten in einer Silberschale, nach Zusatz von etwas Aetzkali, mit Wasser, bis vollständige Extraction erfolgt ist, fügt — wenn die Lösung durch mangansaures Natron grün erscheint — einige Tropfen Alkohol zu und wäscht den Niederschlag durch Decantiren und Filtriren anfangs mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, erhitzt unter Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol, um das Manganchlorid leichter zu reduciren und trennt endlich mit essigsaurem Ammon das Eisenoxyd von den Antheilen von Mangan, Kalk und Magnesia, welche in dem Ammonniederschlage enthalten waren und die man entweder gesondert oder zusammen mit den Hauptmengen bestimmen kann. Die Thonerde bestimmt man in der alkalischen Lösung nach (64). (R. Richter **).

5. *Methode, welche auf der Zersetzung der salpetersauren Salze beruht*, nach Deville.

Diese Methode setzt voraus, dass die Basen nur an Salpetersäure 101
gebunden sind.

Man verfährt zuerst nach (39). Die während des Erhitzens der Nitrate entweichende salpetrige Säure ist kein Zeichen von der totalen Zersetzung des Eisenoxyd- und Thonerdenitrats, weil diese Dämpfe durch Verwandlung des salpetersauren Manganoxyduls in Hyperoxyd entstehen können. — Man unterbricht das Erhitzen, wenn alle Bildung von Dampf

*) Journ. f. prakt. Chem. 68. 99.
**) Journ. f. prakt Chem. 64. 378.

aufhört, und die schwarze Farbe, welche die Substanz annimmt, gleichförmig ist. — Nach dem Behandeln mit salpetersaurem Ammon hat man in Lösung salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia und salpetersaure Alkalien, im Rückstande Thonerde, Eisenoxyd und Manganhyperoxyd. (Dass unter gewissen Umständen sich etwas Mangan löst, wurde bereits (58) γ. erwähnt. Man findet diese Spur bei der Magnesia und trennt sie zuletzt von derselben.)

Deville wendet nun zur weiteren Trennung folgende Methoden an:

a. Den Niederschlag erhitzt man mit mässig starker Salpetersäure, bis das Manganhyperoxyd mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt, während Eisenoxyd und Thonerde sich lösen. Ersteres glüht man und wägt das entstandene Oxyduloxyd, die Lösung verdampft man in einem Platintiegel, glüht und wägt das Gemenge von Eisenoxyd, Thonerde (und möglichenfalls etwas Manganoxyduloxyd). Man behandelt jetzt eine Probe nach der (69) angegebenen Methode und findet so das Gewicht der Thonerde. War Mangan zugegen, so lässt sich das Eisen nicht aus der Differenz bestimmen. Deville verdampft daher die Lösung der Chlorüre [(69) β.] mit Schwefelsäure, glüht mässig und zieht aus dem Rückstande, der aus Eisenoxyd und etwas schwefelsaurem Manganoxydul besteht, letzteres durch Wasser aus. (Sollte man zu stark erhitzt haben, so dass möglichenfalls auch schwefelsaures Manganoxydul zersetzt worden ist, so befeuchtet man den Rückstand mit einer Mischung von Oxalsäure und Salpetersäure, setzt etwas Schwefelsäure zu und wiederholt den Versuch.)

b. Aus dem Filtrate fällt man zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammon und scheidet dann die Magnesia von den Alkalien nach §. 153. 4.

Diese Methode ist namentlich bei Abwesenheit von Mangan sehr zu empfehlen.

6. *Methode, welche* 4. *und* 5. *combinirt.*

Man fällt mit Ammon (38), decantirt, filtrirt, wäscht aus, nimmt den 10
Niederschlag in halb feuchtem Zustande so weit als möglich vom Filter, löst den Rest in Salpetersäure, bringt diese in die Schale, so dass sich jetzt auch die Hauptmasse des Niederschlags löst, verfährt nach (101) und vermischt dann die von dem Eisenoxyd und der Thonerde getrennte Flüssigkeit, in welcher noch kleine Mengen Kalk und Magnesia enthalten sind, mit dem Hauptfiltrate. — Diese Methode lasse ich bei Abwesenheit von Mangan häufig und mit bestem Erfolge anwenden, die Bestimmung der Thonerde aber meist so ausführen, dass das Gesammtgewicht von Eisenoxyd und Thonerde bestimmt und dann das Eisenoxyd durch Titrirung ermittelt wird.

Anhang zur vierten Gruppe.

Zu §. 160 und §. 161.

Trennung des Uranoxyds von den anderen Oxyden der Gruppen I. — IV.

Es ist bereits §. 114 erwähnt worden, dass sich Uranoxyd von 103
Alkalien nicht vollständig durch Ammon trennen lasse, indem der entstehende Niederschlag von Uranoxyd-Ammon leicht auch fixe Alkalien enthält. Man löst daher einen solchen in Salzsäure, verdampft die Lösung im Platintiegel, glüht den Rückstand in Wasserstoffgas (S. 206. Fig. 61), zieht dann die Chloralkalimetalle mit Wasser aus und glüht das Uranoxydul an der Luft, wodurch es in Oxyd-Oxydul übergeht.

Von Baryt lässt sich das Uranoxyd durch Schwefelsäure, von Strontian und Kalk durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol scheiden. Durch Ammon dagegen gelingt die Trennung sehr unvollständig, indem der Uranniederschlag nicht unbeträchtliche Quantitäten der alkalischen Erden enthält.

Von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul, Zink- 104
oxyd und Magnesia scheidet man das Uranoxyd mit kohlensaurem Baryt. Die damit im Ueberschuss versetzte Flüssigkeit bleibt 24 Stunden unter öfterem Umrühren in der Kälte stehen (62).

Die Trennung des Uranoxyds von dem Eisenoxyd und der Thonerde kann nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden.

a. Man setzt zu der Auflösung Ammon, bis eben ein Niederschlag 105
zu entstehen anfängt, fügt eine genügende Menge einer Lösung von kohlensaurem Ammon hinzu, welche man — um vorhandenes doppeltkohlensaures Ammon zu zerstören — vorerst einmal aufgekocht hat, verdünnt mit Wasser und filtrirt schliesslich den alles Eisenoxyd und alle Thonerde enthaltenden Niederschlag ab. Das Uranoxyd fällt man aus der Auflösung, indem man dieselbe längere Zeit vorsichtig erhitzt, darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch der zuvor entstandene Niederschlag sich wieder löst und endlich das Uran nach §. 114 mit Ammon fällt. Wendet man einen zu grossen Ueberschuss kohlensauren Ammons an, ist dessen Lösung zu concentrirt oder enthält sie zweifach-kohlensaures Salz, so geht Eisenoxyd mit in die Lösung über und die Trennung misslingt (H. Rose).

b. Arendt und Knop*) fällten bei Trennung des Eisenoxyds vom 106
Uranoxyd erst beide mit Ammon, lösten in Essigsäure, fügten kohlensaures Ammon zu, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfing und

*) Chem. Centralbl. 1857. 163.

[illegible] etwas Uranoxyd nieder, die Lösung aber [illegible] der Eisenoxydniederschlag schliesslich [illegible] kohlensaurem Ammon kalt digerirt werden, [illegible] auszuziehen. Dasselbe Verfahren lässt [illegible] Urans von der Thonerde anwenden.

[illegible]ünfte Gruppe.

[illegible]beroxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, [illegible], Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

[illegible] der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

§. 162.

[illegible] den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 107. 108.
[illegible] „ „ „ 1 — 4: 107. 109.
[illegible] „ „ „ „ 1 — 4: 107. 109.
[illegible] „ „ „ „ 1 — 4: 107. 110.
[illegible] 1 und 2, sowie von Zink und Nickel: 111.
von Mangan: 118.
[illegible] den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 107.
[illegible] Manganoxydul: 118.
[illegible] den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 107. 112. 113.
Zinkoxyd: 114. 115. 116.
[illegible] Manganoxydul: 118.
[illegible] den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 107.
[illegible] Zinkoxyd: 117.
[illegible] Manganoxydul: 118.

[illegible] Methode.

[illegible] der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

[illegible] *Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen die Metalle der* [illegible] *Gruppe, nicht aber die der vier ersten Gruppen.*

[illegible] auf die man bei der Ausführung besondere Rücksicht 10
[illegible] wird folgende:
[illegible] Scheidung der Oxyde der fünften Gruppe von den [illegible] Gruppe 1, 2 und 3 genügt es, wenn die Lösung, aus der [illegible] Schwefelwasserstoff das fällbare Oxyd ausscheiden will, über- [illegible] Reaction zeigt, gleichgültig von welcher Ursache dieselbe

abhängt. Sollen aber Oxyde der Eisengruppe von denen der fünften Gruppe getrennt werden, so muss die Flüssigkeit nothwendiger Weise eine freie Mineralsäure enthalten; andernfalls kann Zink, unter Umständen auch Kobalt und Nickel, mit niedergeschlagen werden.

β. Aber auch wenn man der betreffenden Flüssigkeit Salzsäure zusetzt, gelingt es doch nicht immer, der Mitfällung des Zinkes ganz vorzubeugen. Rivot und Bouquet*) haben daher eine genaue Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff für unausführbar erklärt und das Nämliche hat Calvert**) aus seinen Versuchen gefolgert. Spirgatis***) dagegen kam, wie früher schon H. Rose, zu dem Resultate, dass die Trennung bei Anwesenheit einer hinlänglichen Menge freier Säure allerdings vollständig gelinge.

Bei diesem Streite der Meinungen hielt ich es für geboten, den Gegenstand einer nochmaligen genauen Prüfung zu unterwerfen und Herr Grundmann führte daher in meinem Laboratorium eine neue Reihe von Versuchen aus, vergl. anal. Belege Nr. 91.

Die folgenden Vorschriften gründen sich auf die von uns erhaltenen Resultate:

Man setze der Lösung, in welcher Kupfer und Zink enthalten ist, viel Salzsäure zu, z. B. auf 0,2 Grm. Kupferoxyd, welche in 25 CC. Lösung enthalten sind, 10 CC. Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, leite Schwefelwasserstoff ein, bis zum starken Vorwalten, filtrire, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuss entwichen oder zersetzt ist, wasche mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trockne, röste, löse wieder in Königswasser, verdampfe fast zur Trockne, setze Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fälle nochmals mit Schwefelwasserstoff. Jetzt ist der Niederschlag zinkfrei und wird nach §. 119. 1. c. weiter behandelt.

Ist Cadmium zugegen, so bleibt bei Zusatz einer so starken Salzsäuremenge, wie sie eben vorgeschrieben, leicht etwas Cadmium in Lösung. Man setze daher nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases noch so lange gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu, bis keine Ausscheidung von Schwefelcadmium mehr erfolgt und verfahre wie bei der Kupfertrennung. Es ist also auch bei der Scheidung des Cadmiums vom Zink eine zweimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff nothwendig, wenn die Zinkmenge irgend bedeutend ist; aber die Resultate sind dann auch ganz befriedigend.

γ. Aehnlich dem Cadmium verhalten sich auch die anderen Metalle der fünften Gruppe, d. h. sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt, wenn zu viel freie Säure in concentrirter Lösung vorhanden ist. Die geringste Menge Säure, um gelöst zu bleiben, braucht Blei, dann folgen etwa der Reihe nach: Cadmium, Quecksilber, Wismuth,

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364.
**) Journ. f. prakt. Chem. 71. 155.
***) Journ. f. prakt. Chem. 58. 351

Kupfer, Silber *). Man hat daher, wenn nöthig, so zu verfahren, wie in β. am Schlusse angegeben worden.

δ. Wenn durch Salzsäure in der Lösung kein Niederschlag entsteht, zieht man dieselbe zum Ansäuern vor; ist dies dagegen der Fall, so muss man Schwefelsäure oder Salpetersäure anwenden. Im letzten Falle ist ziemlich starke Verdünnung der Flüssigkeit immer geboten.

B. Speciellere Methoden.

Einzelne Oxyde der fünften Gruppe von einzelnen oder allen Oxyden der vier ersten Gruppen.

1. Silber wird von den Oxyden der vier ersten Gruppen 10
am einfachsten und auf eine sehr genaue Weise durch Chlorwasserstoffsäure getrennt. Man merke darauf, dass kein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt wird und dass die Lösung hinlänglich verdünnt sei. Im anderen Falle bleibt Silber in Lösung. Man vergesse ferner nicht, Salpetersäure zuzusetzen, sonst scheidet sich das Chlorsilber nicht gut ab. Das gefällte Chlorsilber wird unter diesen Umständen am besten auf einem Filter gesammelt (§. 115. 1. a. β.), weil man eine zu grosse Menge Flüssigkeit bekommt, wenn man es durch Decantation auswäscht.

2. Das Quecksilber kann von den Metallen der vier ersten 10
Gruppen auch dadurch getrennt werden, dass man die Verbindung glüht, wodurch das Quecksilber oder die Quecksilberverbindung verflüchtigt wird, während der nicht flüchtige Körper zurückbleibt. Dieses Verfahren ist ebensowohl anwendbar, wenn eine Legirung vorliegt, als wenn man mit Oxyden, Chloriden oder Schwefelverbindungen zu thun hat. — Je nach der Natur der vom Quecksilber zu trennenden Metalle ist bald die eine, bald die andere dieser Formen geeigneter, wie sich dies aus dem Verhalten der betreffenden Verbindungen leicht ergiebt. Man bestimmt bei diesem Verfahren das Quecksilber entweder aus dem Verlust und nimmt alsdann die Operation in einem Tiegel vor, oder man fängt das sich verflüchtigende Quecksilber nach der im §. 118. 1. a. beschriebenen Weise auf. — Wenn es angeht, verfährt man am besten nach der bei der Trennung des Quecksilbers vom Silber etc. zu beschreibenden Methode (132).

Ist Quecksilber als Oxydul zugegen, so kann man es auch dadurch abscheiden und bestimmen, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure fällt (§. 117. 1.).

3. Bleioxyd lässt sich von denjenigen Basen, welche mit 11
Schwefelsäure lösliche Salze bilden, auch recht gut durch diese

*) M. Martin, Journ. f. prakt. Chemie. 67. 371.

Säure trennen. Die Resultate sind ganz befriedigend, wenn man die in §. 116. 2. gegebenen Regeln befolgt.

Hat man Blei neben Baryt in Gestalt schwefelsaurer Salze, so digerirt man den Niederschlag mit einer Auflösung des gewöhnlichen anderthalbfach-kohlensauren Ammons, ohne Anwendung von Wärme. Hierdurch wird das Bleisalz, nicht aber das Barytsalz zersetzt. Man wäscht erst mit kohlensaurer Ammonlösung, dann mit Wasser aus und trennt endlich das kohlensaure Bleioxyd von dem schwefelsauren Baryt durch Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure (H. Rose *).

Von Zink und Nickel, sowie von den Alkalien und alkalischen Erden (nicht aber von Eisenoxyd, Kobaltoxydul und Manganoxydul) kann man das Blei auch in der Art trennen, dass man die Basen in essigsaure Lösung bringt, essigsaures Natron zufügt, auf 50 bis 60°C. erhitzt und Chlor einleitet. Sobald sich das Bleihyperoxyd abgeschieden hat, was schnell geschieht, unterbricht man das Einleiten. Man wäscht durch Decantation und filtrirt alsdann (Rivot, Beudant und Daguin **). 111

4. Kupferoxyd von allen Metalloxyden der Gruppen I bis IV.

a. Man fällt das Kupfer aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung nach §. 119. 1. c. mit unterschwefligsaurem Natron ***) als Kupfersulfür. Im Filtrat und Waschwasser sind die anderen Basen enthalten. Man verdampft unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt und bestimmt im Filtrate die übrigen Oxyde †). 112

Es wurde §. 119. 1. c. gesagt, es sei gut, eine von Salzsäure und Salpetersäure freie Lösung zur Fällung des Kupfers anzuwenden, doch ist das nicht unbedingt nöthig, nur braucht man bei Anwesenheit von Salzsäure oder Salpetersäure viel mehr Fällungsmittel; im ersteren Falle, weil das entstehende Kupferchlorür nur durch einen grossen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zerlegt wird, im letzteren, weil das Fällungsmittel erst dann auf das Kupfersalz wirkt, wenn die Salpetersäure zersetzt ist.

b. Die Trennung beruht auf der Unlöslichkeit des Kupferjodürs in mit Schwefelsäure oder Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser, welches zugleich schweflige Säure enthält. 113

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166.

**) Journ. f. prakt. Chem. 61. 136.

***) Das käufliche Salz ist öfters nicht rein genug; man muss dann der Lösung desselben etwas kohlensaures Natron zusetzen und filtriren.

†) Der erste Vorschlag zur Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zum Fällen vieler Metalle als Schwefelmetalle ist schon 1842 von C. Himly gemacht worden (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 150). Die Sache blieb lange übersehen. Neuerdings haben Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 237.), Slater (Chem. Gaz. 1855. 369) die Sache wieder aufgegriffen. Flajolot aber hat die ersten quantitativen Versuche ausgeführt (Annal. des min. 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105). Die von ihm erhaltenen Resultate sind vollkommen befriedigend.

Da man in der Regel eine saure salpetersaure Lösung hat, so verdampft man zunächst den Ueberschuss der Säure, verdünnt mit Wasser, fügt schweflige Säure hinzu, dann eine Auflösung von Jod in wässeriger schwefliger Säure. Letztere Lösung setzt man in kleinen Portionen und nur so lange zu, als noch ein Niederschlag entsteht (ein erheblicher Ueberschuss würde ein wenig Kupferjodür lösen). Man lässt 12 Stunden stehen und filtrirt. Das Auswaschen muss mit Vorsicht geschehen, da sich der Niederschlag gern über den Rand des Filters hinaufzieht. Den ausgewaschenen Niederschlag spritzt man in einen Kolben mit Wasser durch, fügt das Filter zu, leitet Chlor ein und fällt schliesslich die Lösung mit Kalihydrat (§. 119). In der vom Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die anderen Metalle. Bei Anwesenheit von Eisen schlägt sich zuweilen eine Spur mit dem Kupferjodür nieder. Man scheidet es am besten nach dem Wägen des Kupferoxyds ab. Flajolot*). Die Resultate, welche derselbe als Belege beifügt, sind sehr befriedigend.

5. Kupferoxyd von Zinkoxyd.

a. Man fällt das Kupfer als Rhodanür nach §. 119. 3., das Zink 11
bleibt in Lösung (Rivot).

b. Bobierre**) wendete bei der Analyse vieler Kupferzinklegirun- 11
gen die folgende Methode mit gutem Erfolge an. Man erhitzt die Legirung in einem kleinen, in einer Porzellanröhre stehenden Porzellanschiffchen höchstens $^3/_4$ Stunden lang zum Rothglühen, während man einen raschen Strom Wasserstoffgas darüber leitet. Das Zink verdampft, das Kupfer bleibt zurück. Blei verflüchtigt sich ebenfalls nicht.

c. Da man bei der Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwe- 11
felwasserstoff, wenn man die doppelte Fällung nicht anwendet, Zinkoxyd enthaltendes Kupferoxyd erhalten kann, so empfehle ich zur Prüfung des Kupferoxyds auf Zinkoxyd und zur Abscheidung des letzteren folgendes einfache Verfahren. Nachdem das Kupferoxyd gewogen ist, reducirt man es durch Glühen in Wasserstoffgas, was am besten in einem in ein weiteres Rohr geschobenen Schiffchen geschieht, erhitzt das im Wasserstoffstrom erkaltete metallische Kupfer mit Wasser und Salzsäure einige Zeit, filtrirt, wäscht aus, leitet einige Blasen Schwefelwasserstoff ein, um möglichenfalls gelöstes Kupfer auszufällen, und bestimmt dann das Zink nach §. 108. a.

d. Die von Rivot und Bouquet empfohlene Methode aus der ammoniakalischen Lösung das Kupfer durch festes Kalihydrat auszufällen, giebt unbefriedigende Resultate, indem mit dem Kupferoxyd stets Zinkoxyd niederfällt.

6. Cadmiumoxyd von Zinkoxyd. Man bringt beide in möglichst 11
neutrale salzsaure oder salpetersaure Lösung, fügt eine hinreichende

*) Annal. des mines 1853. 641. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.
**) Compt. rend. 36. 224. — Journ. f. prakt. Chem. 58. 380.

Menge Weinsteinsäure zu, dann Kali- oder Natronlauge, bis die Reaction der klaren Lösung deutlich alkalisch ist. Man verdünnt jetzt mit einer nicht zu geringen Menge Wasser und kocht $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang. Hierbei fällt alles Cadmium als alkalifreies Oxydhydrat nieder (nach §. 121 zu bestimmen), während das Zink vollständig gelöst bleibt (nach §. 108. b. zu bestimmen). Aubel und Ramdohr*). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend.

7. Manganoxydul von Blei-, Wismuth-, Cadmium- und Kupferoxyd. Hat man eine Lösung, welche Manganoxydul und eine der anderen Basen enthält, so fällt man die heisse Lösung mit kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht andauernd, wägt und bestimmt in einer Probe des Rückstandes das Mangan volumetrisch (59). Ist Blei-, Wismuth-, Cadmium- oder Kupferoxyd in genügender Menge vorhanden, so hat der Rückstand die Formel: 118

$$Mn_2O_3 + xMO.$$

Krieger**). Man versäume nie — durch Zusatz von etwas Schwefelammonium zum Filtrate — zu prüfen, ob durch kohlensaures Natron die Oxyde vollständig niedergeschlagen worden sind; denn namentlich Kupferoxyd wird durch kohlensaure Alkalien nicht leicht ganz ausgefällt.

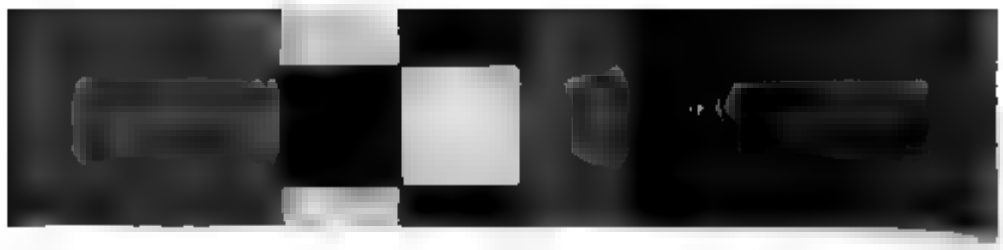
II. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von einander.

§. 163.

Uebersicht:

Silberoxyd von	Kupferoxyd:	119. 124. 125. 126. 131. 138. 139.
„ „	Cadmiumoxyd:	119. 124. 126.
„ „	Wismuthoxyd:	119. 123. 126. 134.
„ „	Quecksilberoxyd:	119. 124. 126. 132. 133. 137.
„ „	Bleioxyd:	119. 122. 123. 126. 129. 131. 138. 139.
Quecksilberoxyd von	Silberoxyd:	119. 124. 126. 132. 133. 137.
„ „	Quecksilberoxydul:	120.
„ „	Bleioxyd:	121. 122. 123. 126. 132. 133. 137.
„ „	Wismuthoxyd:	123. 126. 137.
„ „	Kupferoxyd:	125. 126. 130. 132. 133. 137.
„ „	Cadmiumoxyd:	130. 137.
Quecksilberoxydul von	Quecksilberoxyd:	120.
„ „	Kupferoxyd:	120.
„ „	Cadmiumoxyd:	120.
„ „	Bleioxyd:	120.
	vergleiche ausserdem Quecksilberoxyd von den anderen Metallen.	

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103. 33.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 264.



Bleioxyd von	Silberoxyd:	119. 122. 123. 126. 129. 131. 138. 139.
„ „	Quecksilberoxyd:	121. 122. 123. 126. 132. 133.
„ „	Kupferoxyd:	121. 122. 123. 126. 135.
„ „	Wismuthoxyd:	121. 122. 134. 140.
„ „	Cadmiumoxyd:	122. 123. 126.
Wismuthoxyd von . .	Silberoxyd:	119. 123. 126. 134.
„ „	Bleioxyd:	121. 122. 134. 140.
„ „	Kupferoxyd:	123. 126. 127. 134.
„ „	Cadmiumoxyd:	123. 126. 136.
„ „	Quecksilberoxyd:	123. 126. 137.
Kupferoxyd von	Silberoxyd:	119. 124. 125. 126. 131. 138. 139.
„ „	Bleioxyd:	121. 122. 123. 126. 135.
„ „	Wismuthoxyd:	123. 126. 127. 134.
„ „	Quecksilberoxyd:	125. 126. 130. 132. 133. 137.
„ „	Cadmiumoxyd:	125. 126. 128.
Cadmiumoxyd von . .	Silberoxyd:	119. 124. 126.
„ „	Bleioxyd:	122. 123. 126.
„ „	Wismuthoxyd:	123. 126. 136.
„ „	Kupferoxyd:	125. 126. 128.
„ „	Quecksilberoxyd:	130. 137.

1. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit einzelner Chlormetalle in Wasser oder Weingeist beruhen.*

a. Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd. 11

α. Um Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd und Wismuthoxyd zu trennen, fügt man zu der salpetersauren Lösung Salzsäure so lange noch ein Niederschlag entsteht, und trennt das Chlorsilber von der die übrigen Oxyde enthaltenden Lösung nach §. 115. 1. a.

β. Bei der Trennung des Silbers vom Quecksilberoxyd verfährt man auf gleiche Weise, doch fällt man mit Chlornatriumlösung und fügt vor dem Zusatz derselben essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zu. Versäumt man diesen Zusatz, so klärt sich die Silberlösung nach dem Ausfällen nicht (Levol), auch bleibt Chlorsilber gelöst, denn es löst sich dies in erheblicher Menge in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (Wackenroder, Liebig). Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 128.

γ. Bei der Scheidung des Silbers von Blei setzt man ebenfalls essigsaures Natron zu, ehe man fällt. Die Flüssigkeit sei heiss, die Salzsäure ziemlich verdünnt. Man setze von letzterer nicht mehr zu, als gerade nöthig. Auf diese Weise lässt sich die Scheidung leicht bewirken; denn Chlorblei löst sich in essigsaurem Natron (Anthon). Aus dem Filtrate ist das Blei durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

δ. Zur Bestimmung des Silbers in Legirungen bedient man sich in den Münzstätten meistens der volumetrischen Silberbestimmung

(§. 115. 5.). Bei Anwesenheit von Quecksilber setzt man, unmittelbar vor dem Zufügen der Kochsalzlösung, essigsaures Natron zu (s. β.).

b. Quecksilberoxydul von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd. — Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag (Quecksilberchlorür) entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Im Filtrate finden sich die übrigen Oxyde. — Soll sich die Trennung auf einen festen Körper erstrecken, der in Wasser unlöslich ist, so behandelt man denselben entweder geradezu, in der Kälte, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder man löst ihn in ganz verdünnter Salpetersäure auf und fällt erst nach starkem Verdünnen mit Wasser. — Stets ist darauf zu achten, dass durch die Art der Auflösung Quecksilberoxydul nicht in Oxyd übergeführt werde. 120

c. Bleioxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd. — Man versetzt die concentrirte salpetersaure Lösung mit überschüssiger Salzsäure, fügt viel starken Alkohol und etwas Aether zu und verfährt überhaupt nach §. 116. 4. Das alkoholische Filtrat erwärmt man, bis der Alkohol verdunstet ist, und fällt die darin enthaltenen Metalle durch Schwefelwasserstoff. 121

2. *Methoden, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds gründen.*

Bleioxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. — Man versetzt die salpetersaure Lösung mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Ueberschuss, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt sich zu verflüchtigen, lässt erkalten, fügt Wasser zu (worin sich, wenn genug freie Schwefelsäure vorhanden ist, auch das schwefelsaure Quecksilberoxyd und Wismuthoxyd klar lösen) und filtrirt ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Bleioxyd von der die anderen Oxyde enthaltenden Lösung ab. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet und wägt (§. 116. 2.). Aus dem Filtrate schlägt man die anderen Oxyde durch Schwefelwasserstoff nieder. Sollte Silberoxyd in einiger Menge zugegen sein, so ist diese Methode — wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silberoxyds — nicht zu empfehlen. 12

3. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Oxyde und Schwefelverbindungen zu Cyankalium gründen* (nach Fresenius und Haidlen, Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129).

a. Bleioxyd und Wismuthoxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. — Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss, fügt (von Schwefelka- 12

lium freie) Cyankaliumlösung zu, erwärmt einige Zeit gelinde, filtrirt, wäscht aus. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, in Lösung hat man die anderen Metalle als mit Cyankalium verbundene Cyanmetalle. Die weitere Trennung derselben ergiebt sich aus dem Folgenden.

b. Silberoxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Cadmiumoxyd. — Man setzt zur Lösung, welche, wenn sie viele freie Säure enthält, zuvor mit Natron beinahe zu neutralisiren ist, Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags. In der Lösung hat man die Cyanverbindungen der vorhandenen Metalle, vereinigt mit Cyankalium zu löslichen Doppelsalzen. Man fügt jetzt verdünnte Salpetersäure zu bis zum Vorwalten. Hierdurch werden die Doppelverbindungen zerlegt, unlösliches Cyansilber schlägt sich bleibend nieder, während Cyanquecksilber gelöst bleibt, und Cyankupfer und Cyancadmium sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen. Das Cyansilber ist nach §. 115. 3. zu behandeln. Enthält das Filtrat nur Quecksilber und Cadmium, so fällt man dasselbe geradezu mit Schwefelwasserstoff, wodurch die Schwefelmetalle vollständig niederfallen; enthält es dagegen Kupfer, so dampft man das Filtrat erst mit Schwefelsäure ein, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, und fällt die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff oder auch sogleich mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 1.).

c. Kupferoxyd von Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Cadmiumoxyd. — Man versetzt die Lösung, wie in b., mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags, fügt noch etwas mehr Cyankalium, dann Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu, so lange ein Niederschlag entsteht. Hierdurch scheiden sich Schwefelsilber, Schwefelcadmium und Quecksilbersulfid vollständig ab, während das Kupfer — als in Cyankalium gelöstes Schwefelkupfer — in Auflösung bleibt. Man lässt absitzen, decantirt mehrmals, übergiesst den Niederschlag der Sicherheit wegen nochmals mit etwas Cyankaliumlösung, erwärmt gelinde, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle aus. — Um im Filtrate das Kupfer zu bestimmen, verdampft man dasselbe unter Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, und fällt sodann mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 1.).

d. Alle Metalle der fünften Gruppe von einander. — Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron, dann mit Cyankalium im Ueberschuss, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, welche weiter zu trennen sind. — Die Lösung versetzt man mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss und filtrirt das gefällte, nach §. 115. 3. zu bestimmende Cyansilber ab. — Zu dem Filtrate setzt man wiederum kohlensaures Natron bis zur Neutralität, dann Cyankalium

und leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein. Man fügt nunmehr noch etwas Cyankalium zu (um etwa gefälltes Schwefelkupfer wieder zu lösen) und filtrirt den aus Quecksilbersulfid und Schwefelcadmium bestehenden Niederschlag von der alles Kupfer enthaltenden Lösung ab. Dieses bestimmt man, wie in c. angegeben, jene trennt man nach (130) oder (137).

4. *Methoden, welche auf der Löslichkeit einzelner Oxyde in Ammon oder kohlensaurem Ammon beruhen.*

a. Kupferoxyd von Wismuthoxyd. 127

α. Man versetzt die (salpetersaure) Lösung mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss. Es scheidet sich das Wismuth als kohlensaures Oxyd aus, während das kohlensaure Kupferoxyd vom Ueberschuss des kohlensauren Ammons wieder gelöst wird. Da jedoch der erst entstehende Niederschlag meist noch etwas Kupfer enthält, so ist es erforderlich, denselben nach dem Auswaschen nochmals in Salpetersäure zu lösen und wieder mit kohlensaurem Ammon zu fällen. Diese Operation ist nöthigenfalls auch noch ein drittes Mal zu wiederholen. Beim Auswaschen kann man etwas kohlensaure Ammonlösung zusetzen. Im Filtrate bestimmt man, nachdem man durch Erwärmen das kohlensaure Ammon hat abdunsten lassen (zuletzt fügt man etwas Ammon zu), das Kupfer nach §. 119. 1. a. *β*. Die Methode giebt, wenn man die wiederholte Fällung anwendet, eine vollkommen genaue Scheidung, vergl. auch R. Schneider*).

β. Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak und tropft sie allmählich in verdünntes Ammon. Das Wismuth wird hierdurch als basisches Salz gefällt, während das Kupferoxyd als ammoniakalisches Doppelsalz aufgelöst bleibt (Berzelius). Der Wismuthniederschlag wird mit verdünntem Ammon gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach §. 120 bestimmt. — In der ammoniakalischen Lösung bestimmt man das Kupfer nach §. 119. 1. a. *β*. Auch bei dieser Methode ist doppelte Fällung (wie in *α*.) zu empfehlen.

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man fügt kohlensaures 128
Ammon im Ueberschuss zu. Kohlensaures Cadmiumoxyd scheidet sich aus, während das Kupferoxyd mit etwas Cadmiumoxyd gelöst bleibt. Setzt man die Auflösung der Luft aus, so scheidet sich das noch gelöste Cadmiumoxyd aus, während das Kupferoxyd noch gelöst bleibt (Stromeyer). Letztere Lösung ist nach (127) zu behandeln. Scheidung bequemer, aber minder genau als nach (125).

c. Chlorblei und Chlorsilber lassen sich auch durch Ammon- 129
flüssigkeit trennen, welche dieses löst, jenes als basisches Chlorblei zurücklässt. Man beachte, dass das Chlorsilber frisch und bei Lichtab-

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 311.

schluss gefällt sein muss. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Chlorsilber durch Salpetersäure. Es ist nothwendig, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, ob nicht wägbare Chlorsilbermengen durch Vermittelung der Ammonsalze in Lösung geblieben sind.

5. *Methoden, welche sich auf die Reduction einzelner Oxyde oder Chloride durch ameisensaures Natron gründen.*

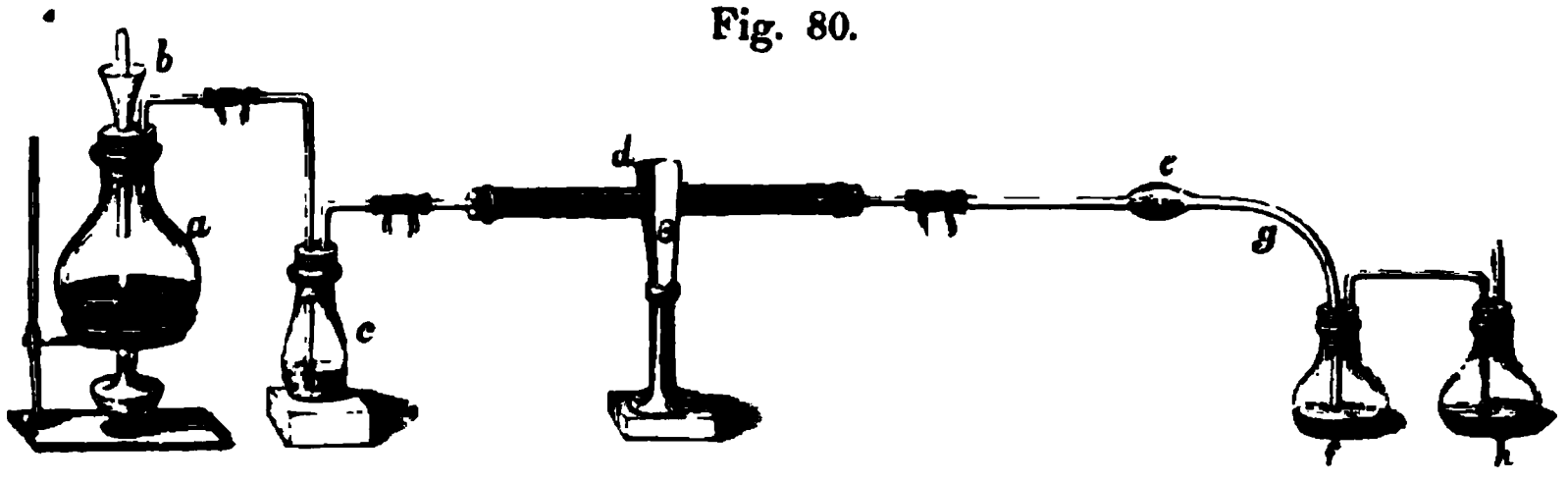
a. Quecksilberoxyd von Kupferoxyd und Cadmiumoxyd. Man versetzt die Auflösung mit Salzsäure (sofern sie solche noch nicht enthält), sättigt beinahe mit Natron und fällt das Quecksilber nach §. 118. 2. mit ameisensaurem Natron. In der von dem Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Kupfer und Cadmium.

b. Silberoxyd von Kupfer- und Bleioxyd. Man sättigt die Auflösung mit Natron, setzt ein ameisensaures Alkali zu und erwärmt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Alles Silber scheidet sich metallisch aus, Blei- und Kupferoxyd bleiben gelöst (H. Rose).

6. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit einzelner Metalle, Oxyde oder Chloride in der Hitze gründen.*

a. Quecksilber von Silber, Blei, Kupfer (überhaupt von den Metallen, deren Chloride nicht flüchtig sind). — Man fällt durch Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filter, trocknet ihn bei 100°C. und wägt. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil in die Kugel *e*, Fig. 80, leitet einen langsamen Strom Chlorgas *) hindurch und erwärmt dieselbe anfangs gelinde,

Fig. 80.



allmählich bis zum schwachen Glühen. Zuerst destillirt Chlorschwefel ab, welcher sich mit dem in den Flaschen *f* und *h* befindlichen Wasser umsetzt (S. 361); alsdann verflüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid. Man erhält es theils in der Flasche *f*, theils in dem hinteren Theile der Röhre *g*. Man schneidet denselben ab und spült den darin enthaltenen Sublimat mit Wasser in die Flasche *f*, mit deren Inhalt man auch das in *h* befindliche Wasser vereinigt. Die Lösung erwärmt man,

*) Siehe Seite 361 Anmerkung.

bis der Chlorgeruch verschwunden, und bestimmt alsdann in der von etwa noch ungelöstem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber nach §. 118. Besteht der Rückstand nur aus Chlorsilber oder nur aus Chlorblei, so lässt sich derselbe geradezu wägen; enthält er dagegen mehrere Metalle, so reducirt man die Chlorverbindungen durch Glühen im Wasserstoffstrom und löst sie zum Behufe weiterer Trennung in Salpetersäure — Man achte darauf, dass bei Anwesenheit von Blei die Schwefelmetalle im Chlorstrom und die Chlormetalle im Wasserstoffstrom nur gelinde erhitzt werden dürfen, indem sich im anderen Falle leicht etwas Chlorblei verflüchtigt.

Will man das Quecksilber nicht durch directe Wägung, sondern aus 133
der Differenz bestimmen, so kann man den Apparat sehr vereinfachen. Man wägt alsdann einen aliquoten Theil der gewogenen Schwefelmetalle am besten in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in eine weitere Röhre, leitet einen Chlorstrom hindurch und erhitzt. Es gelingt alsdann leicht, allen Schwefel und alles Quecksilber aus dem Schiffchen abzutreiben. War nur Silber oder Blei zugegen, so wägt man nach Beendigung des Versuchs das im Schiffchen enthaltene Chlorsilber oder Chlorblei und erfährt durch Berechnung des Theils aufs Ganze die Menge des Silbers oder Bleies und somit auch des Schwefelsilbers oder Schwefelbleies in dem gewogenen Niederschlage der Schwefelmetalle und folglich, aus der Differenz, auch die darin enthaltene Menge des Schwefelquecksilbers. Resultate genau.

In Legirungen kann man das Quecksilber häufig ganz einfach als Glühverlust bestimmen.

b. Wismuthoxyd von Silber-, Blei- und Kupferoxyd. — 134
Die Trennung geschieht genau nach derselben Art wie die des Quecksilbers von den genannten Metallen (132.133). — Die Methode ist namentlich dann bequem, wenn man die Metalle in einer Legirung zu trennen hat. Man achte darauf, das Erhitzen nicht zu weit zu treiben (weil sich sonst Chlorblei verflüchtigt), aber es hinlänglich lange fortzusetzen (weil sonst Wismuth im Rückstande bleibt). In die Kölbchen *f* und *h* (Fig. 80) giebt man, wenn das Wismuth direct bestimmt werden soll, salzsäurehaltiges Wasser und bestimmt darin das Wismuth nach §. 120.

7. *Methode, welche sich auf die Hyperoxydation des Bleies durch Chlor gründet.*

Blei von Kupfer. Man verfährt wie bei der Trennung des Bleies 135
von Zink und Nickel (111).

8. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der chromsauren Salze gründet.*

Wismuth von Cadmium. Man fällt das Wismuth nach §. 120. 2. 136
Das Filtrat enthält alles Cadmium. Man concentrirt es durch Abdampfen und fällt dann das Cadmium durch vorsichtigen Zusatz von kohlen-

saurem Natron nach §. 121. 1. a. [Jul. Löwe*), W. Pearson**)]. Die mitgetheilten Belege sind befriedigend.

9. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelmetalle zu Salpetersäure gründet.*

Quecksilberoxyd von Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, 13
weniger gut von Blei. Man behandelt den aufs Beste ausgewaschenen Niederschlag der Schwefelmetalle mit völlig reiner, mässig verdünnter Salpetersäure in Siedhitze. Das Schwefelquecksilber bleibt ungelöst, die anderen lösen sich. Bedingung des Gelingens ist Abwesenheit allen Chlors. G. v. Rath***) bediente sich dieser in der qualitativen Analyse bekanntlich allgemein angewandten Methode mit Erfolg zur Trennung des Quecksilbers von Wismuth.

10. *Abscheidung des Silbers durch Cupellation.*

Um das Silber in Legirungen mit Kupfer, Blei etc. zu bestim- 13
men, bediente man sich früher allgemein der Methode, welche man Cupelliren (Abtreiben auf der Capelle) nennt. Man schmelzt die Legirung mit so viel reinem Blei zusammen, dass auf 1 Thl. Silber 16 bis 20 Thle. Blei kommen, und erhitzt sie dann in einem kleinen Behälter (Capelle), welcher aus Knochenasche gepresst ist, in einer Muffel. Blei und Kupfer oxydiren sich, die Oxyde ziehen sich in die Poren der Capelle, das Silber aber bleibt unoxydirt und rein zurück. Ein Theil vom Gewicht der Capellenmasse saugt etwa das Oxyd von 2 Theilen Blei ein, wonach man die Grösse der Probe zu berechnen hat. — Ich habe diese Methode, welche in Laboratorien nur selten angewandt wird, deshalb hier aufgenommen, weil sie eine der sichersten ist, um sehr kleine Mengen von Silber in Legirungen zu bestimmen (vergl. Malaguti und Durocher, Compt. rend. 29. 689. — Dingler 115. 276).

11. *Maassanalytische Bestimmung des Silbers neben Blei und Kupfer, welche sich auf das Verhalten des salpetersauren Silberoxyds zu Jodstärkelösung gründet.*

Man stelle sich zunächst eine Auflösung von Jodstärke in Wasser 139
dar †) und bestimme ihren Wirkungswerth, indem man sie auf 10 CC. einer neutralen Hundertel-Aequivalent-Silberlösung (1,0797 Grm. Silber im

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 469.
**) Philos. Magaz. XI. 204. — Journ. f. prakt. Chem. 68. 255.
***) Poggend. Annal. 96. 322. — Journ. f. prakt. Chem. 66. 479.
†) Man reibe 2 Grm. Jod mit 15 Grm. Stärkemehl unter Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Wasser innig zusammen und erhitze das etwas feuchte Gemisch in einem verschlossenen Kolben so lange im Wasserbade, bis die anfängliche blauviolette Farbe in eine dunkelblaugraue übergegangen ist (etwa 1 Stunde lang). Die so bereitete Jodstärke löst sich, mit Wasser digerirt, vollständig zur tief blauschwarzen Flüssigkeit auf.

Litre) wirken lässt, welche man zuvor mit etwas reinem, gefälltem kohlensauren Kalk vermischt hat. Die Concentration der Jodstärkelösung ist dann richtig, wenn man zu 10 CC. der Silberlösung etwa 50 bis 60 CC. gebraucht. Beim Zusatz derselben verschwindet anfangs die Farbe rasch, die Flüssigkeit wird durch Jodsilber gelblich. Man hört mit dem Zusatz auf, sobald die Flüssigkeit blaugrün ist. Der Punkt ist leicht zu treffen. Der kohlensaure Kalk lässt, ausserdem dass er die freie Säure abstumpft, auch den Farbenübergang deutlicher erkennen. — Zur Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer löst man etwa 0,5 Grm. in Salpetersäure, verdünnt auf 100 CC., um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 CC. dieser Lösung mit kohlensaurem Kalk und setzt Jodstärke zu bis zum Auftreten der Färbung. Oder man ermittelt sehr annähernd den Silbergehalt zuerst in 2 CC. der Lösung, fällt dann aus 50 CC. derselben mit titrirter Chlornatriumlösung den grössten Theil (etwa 99 Proc.) des Silbers, filtrirt (da das Chlorsilber ebenfalls entfärbend wirkt) und titrirt dann den Rest des Silbers mittelst Jodstärke. Wenn die zu bestimmende Silbermenge 0,020 Grm. überschreitet, ist es stets besser, den letzteren Weg zu wählen. — Hat man Silber neben Blei in salpetersaurer Lösung, so fällt man zunächst das Blei mit Schwefelsäure, filtrirt, setzt kohlensauren Kalk zu bis die freie Säure abgestumpft ist, filtrirt — sofern hierbei ein Niederschlag entsteht — nochmals, fügt mehr kohlensauren Kalk und dann Jodstärkelösung zu. — Sehr verdünnte Lösungen sind zu concentriren, so dass man immer nur mit 50 bis 100 CC. zu operiren hat. Quecksilbersalze dürfen nicht zugegen sein, da solche auf Jodstärke ähnlich wirken wie Silbersalze. (F. Pisani*). Die Methode ist sehr beachtenswerth und namentlich zur Bestimmung kleiner Silbermengen geeignet. Sie lieferte mir ganz übereinstimmende und befriedigende Resultate.

12. *Ausfällung eines Metalles durch ein anderes im metallischen Zustande.*

Bleioxyd von Wismuthoxyd. — Man fällt die Lösung mit kohlensaurem Ammon, löst die ausgewaschenen kohlensauren Salze in Essigsäure, stellt in die in einer verschliessbaren Flasche befindliche Lösung einen gewogenen reinen Bleistab, füllt die Flasche mit Wasser fast voll, so dass das Blei nicht aus der Lösung herausragt, verschliesst die Flasche und lässt sie unter jeweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen. Man sammelt das gefällte, vom Blei abgespülte Wismuth auf einem Filter, löst es nach dem Auswaschen in Salpetersäure, verdampft die Lösung und bestimmt das Wismuth nach §. 120. Im Filtrate bestimmt man das Blei nach §. 116. Durch Zurückwägen des getrockneten Bleistabs findet man, welcher Theil davon diesem zugehört (Ullgren). 146

*) Annal. d. min. X. 83. — Jahresb. v. Liebig u. Kopp. 1856. 749.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Antimonoxyd (Antimonsäure), arsenige Säure, Arsensäure.

I. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von den Oxyden der fünf ersten Gruppen.

§. 164.

Uebersicht:

Gold von . . .	den Oxyden der Gruppe I bis III:		141. 146.
„ „	„ „ „ „ IV:		141. 144. 146.
„ „	Silber:	144. 162.	
„ „	Quecksilber:	144. 146. 153.	
„ „	Blei:	144. 166.	
„ „	Kupfer:	144. 146.	
„ „	Wismuth:	144. 146. 166.	
„ „	Cadmium:	144. 146.	
Platin von . .	den Oxyden der Gruppe I bis III:		141.
„ „	„ „ „ „ IV:		141. 145. 147.
„ „	Silber:	145.	
„ „	Quecksilber:	145. 147.	
„ „	Blei:	145.	
„ „	Kupfer:	145. 147.	
„ „	Wismuth:	145. 147.	
„ „	Cadmium:	145. 147.	
Zinn von . . .	den Oxyden der Gruppe I und II:		141. 149. 152
„ „	„ „ „ „ III:		141. 149.
„ „	Zink:	141. 143. 148. 149.	
„ „	Mangan:	141. 143. 148. 149.	
„ „	Nickel:	141. 143. 148. 149. 151.	
„ „	Cobalt:	141. 143. 148. 149. 151.	
„ „	Eisen:	141. 143. 148.	
„ „	Silber:	142. 143. 148. 151.	
„ „	Quecksilber:	142. 143. 148.	
„ „	Blei:	142. 143. 148. 151.	
„ „	Kupfer:	142. 143. 148. 149. 151.	
„ „	Wismuth:	142. 143. 148.	
„ „	Cadmium:	142. 143. 148.	
Antimon von	den Oxyden der Gruppe I und II:		141. 152.
„ „	„ „ „ „ III:		141.
„ „	Zink:	141. 143. 150.	
„ „	Mangan:	141. 143. 150.	
„ „	Nickel:	141. 143. 150. 151. 157.	
„ „	Cobalt:	141. 143. 150. 151. 157.	
„ „	Eisen:	141. 143. 150. 156.	
„ „	Silber:	142. 143. 150. 151.	
„ „	Quecksilber:	142. 143. 150.	

Antimon von	Blei:	142. 143. 150. 151
„ „	Kupfer:	142. 143. 150. 151. 156. 164.
„ „	Wismuth:	142. 143. 150.
„ „	Cadmium:	142. 143. 150.
Arsen von . .	den Oxyden der Gruppe I:	141. 158. 160. 161.
„ „	„ „ „ „ II:	141. 155. 158. 160. 161. 163.
„ „	„ „ „ „ III:	141. 159. 160.
„ „	Zink:	141. 143. 155. 158. 159. 160. 161.
„ „	Mangan:	141. 143. 155. 159. 160. 161.
„ „	Nickel:	141. 143. 151. 155. 157. 158. 159. 160. 161.
„ „	Cobalt:	141. 143. 151. 155. 157. 158. 159. 160. 161.
„ „	Eisen:	141. 143. 154. 155. 156. 159. 160.
„ „	Silber:	142. 143. 151. 155. 160.
„ „	Quecksilber:	142. 143. 155. 160.
„ „	Blei:	142. 143. 151. 155. 158. 160. 163.
„ „	Kupfer:	142. 143. 151. 155. 156. 158. 160. 164. 165.
„ „	Wismuth:	142. 143. 155. 160.
„ „	Cadmium:	142. 143. 155. 158. 160.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Oxyde der sechsten Gruppe durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen beruht.*

Sämmtliche Oxyde der sechsten Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Man leitet in die (am besten durch Salzsäure) saure Lösung Schwe- 141
felwasserstoff im Ueberschuss und filtrirt die gefällten (den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden) Schwefelmetalle ab.

Von den §. 162. (107.) erwähnten Punkten ist *α*. *β*. und *γ*. auch hier zu berücksichtigen. In Betreff des Punktes *γ*. ist zu bemerken, dass wenn man Antimon und Zinn in die daselbst angeführte Reihe von Metallen einschiebt, sie zwischen Cadmium und Quecksilber zu stehen kommen. — Was die besonderen Bedingungen betrifft, unter denen einzelne Metalle der sechsten Gruppe allein vollständig ausgefällt werden, so verweise ich hinsichtlich derselben auf das im vierten Abschnitt darüber Gesagte. Hier mache ich nur noch darauf aufmerksam:

α. Dass Arsensäure und Zinkoxyd, wie Wöhler gefunden hat, durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden können, indem auch bei grossem Ueberschuss von Säure das Zink ganz oder theilweise mit dem Arsen als ZnS, AsS_5 gefällt wird. Hat man beide in Lösung, so muss daher die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure zuerst in arsenige Säure übergeführt werden, ehe man Schwefelwasserstoff einleitet.

β. Dass man bei Anwesenheit von Antimon dann zweckmässig Weinsäure zusetzt, wenn nur Oxyde der vierten Gruppe zugegen sind, welche sich aus dem Filtrate, nach Zusatz von Ammon, durch Schwefel-

ammonium ausfällen lassen, während man sie besser weglässt, sofern Thonerde, alkalische Erden und Alkalien zugegen sind. Im letzteren Falle leitet man in die klare salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff, fügt dann etwas Wasser zu, leitet wieder Schwefelwasserstoff ein, setzt nun hinlänglich Wasser zu und vollendet durch genügendes Einleiten die Ausfällung.

2. *Methode, welche auf der Löslichkeit der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in alkalischen Schwefelmetallen beruht.*

a. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) 14
von denen der Gruppe V. — Man fällt die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Anwendung der Vorsichtsmaassregeln, welche im vierten Abschnitte für die einzelnen Metalle angegeben sind, und unter Berücksichtigung des in (141) Gesagten. Der Niederschlag besteht aus den Schwefelmetallen der Gruppen V. und VI. Man behandelt ihn unmittelbar nach dem Auswaschen mit überschüssigem gelben Schwefelammonium und digerirt ihn damit längere Zeit in gelinder Wärme, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, übergiesst den Niederschlag nochmals mit Schwefelammonium, digerirt wiederum einige Zeit, wiederholt dies nöthigenfalls ein drittes und viertes Mal, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle der Gruppe V. mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. — Wenn Zinnsulfür zugegen ist, muss dem Schwefelammonium, wenn es nicht sehr gelb ist, etwas Schwefel als Pulver zugemischt werden. Bei Gegenwart von Kupfer, dessen Sulfid durch Schwefelammonium ein wenig gelöst wird, nimmt man besser statt dessen Schwefelnatrium. Dies kann jedoch nur dann geschehen, wenn kein Quecksilber zugegen ist, da sich dessen Schwefelverbindungen in Schwefelnatrium lösen.

Zu dem alkalischen Filtrate setzt man Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen, zuletzt bis zum Vorwalten, lässt absitzen und filtrirt dann die (mit Schwefel gemengten) Schwefelmetalle der sechsten Gruppe ab.

Hierzu bemerke ich, dass es Schneider*) nicht gelang, Zweifach-Schwefelwismuth und Zinnsulfid durch Digeriren mit Schwefelkalium vollständig zu trennen, wohl aber kam er zum Ziel, als er in die kalische Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd und Zinnoxydul (durch deren Umsetzung Wismuthoxydul und Zinnoxyd entsteht) Schwefelwasserstoff leitete.

b. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und 14
Platin) von denen der Gruppen IV. und V.

α. Man versetzt die Lösung mit Ammon bis zur Neutralität, dann mit gelbem Schwefelammonium im geeigneten Ueberschuss, lässt längere Zeit, bei guter Bedeckung, in mässiger Weise digeriren und verfährt alsdann wie in (142). Namentlich ist wiederholtes Digeriren mit neuen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 64.

Mengen von Schwefelammonium unerlässlich nöthig. Auf dem Filtrum bleiben die Schwefelmetalle der Gruppe IV. und V. Sie sind mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen. (Bei Gegenwart von Nickel hat diese Methode besondere Schwierigkeiten.) Bei Anwesenheit von Kupfer (und Abwesenheit von Quecksilber) nimmt man statt Ammon und Schwefelammonium Natron und Schwefelnatrium *).

β. Hat man mit festen Verbindungen (Oxyden oder Salzen) zu thun, so ist es meist vorzuziehen, dieselben mit 3 Thln. trockenem kohlensauren Natron und 3 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel über der Lampe zusammen zu schmelzen. Wenn der Inhalt vollkommen geschmolzen und der überschüssige Schwefel verdampft ist, lässt man erkalten und behandelt die Masse mit Wasser, welches die entstandenen Sulfosalze der Metalle der sechsten Gruppe löst, die Schwefelverbindungen der Gruppen IV. und V. dagegen zurücklässt. Auf diese Weise kann selbst geglühtes Zinnoxyd leicht auf einen Gehalt an Eisen etc. geprüft und solcher darin bestimmt werden (H. Rose). Mit der erhaltenen Lösung der Sulfosalze verfährt man wie in (142).

B. Speciellere Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einzelner Metalle in Säuren gründen.*

a. Gold von anderen Metallen der Gruppe IV. und V. in Legirungen.

α. Man erwärmt die Legirung mit reiner Salpetersäure (oder nach 14
Umständen auch mit Salzsäure). Das Gold bleibt ungelöst, die anderen Metalle lösen sich. Die Legirung sei fein zertheilt (gefeilt oder dünn ausgewalzt). Diese Methode ist bei Gegenwart von Silber und von Blei nur anwendbar, wenn deren Menge mehr als 80 Proc. beträgt, andernfalls wird nicht alles Silber und Blei gelöst. Enthält daher eine Goldsilberlegirung weniger als 80 Procent Silber, so schmelzt man sie mit 3 Thln. Blei zusammen, ehe sie der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen wird. Das gewogene Gold ist durch Auflösen in verdünntem,

---

*) Gegen die Genauigkeit dieser Scheidung der Metalle der Gruppe VI. von denen der Gruppen IV. und V. sind von Bloxam (Annal. d. Chem. u. Pharm. 83. 204) bedeutende Einwendungen gemacht worden Derselbe fand, dass durch Schwefelammonium kleine Mengen von Schwefelzinn von viel Schwefelquecksilber oder Schwefelcadmium (1 : 100) nicht getrennt werden können, und dass namentlich die Trennung des Kupfers vom Zinn und Antimon (auch vom Arsen) schlecht gelingt, indem fast alles Zinn beim Kupfer bleibt. — Ich kann letztere Angaben nicht bestätigen. Es hat vielmehr Herr Lucius in meinem Laboratorium ganz befriedigende Trennungen von Kupfer und Zinn mit gelblichem Schwefelnatrium ausgeführt. Man muss jedoch, wie oben angegeben, das Digeriren 3- bis 4mal mit nicht zu kleinen Mengen des Lösungsmittels wiederholen, wenn gute Resultate erzielt werden sollen.

kaltem Königswasser (nicht in heissem concentrirtem, worin sich auch Chlorsilber löst) auf seine Reinheit zu prüfen.

In den deutschen Münzstätten setzt man nach dem bei der Münzconferenz in Wien vereinbarten Verfahren auf je 1 Theil muthmaasslich vorhandenes Gold $2^1/_2$ Thl. reines Silber zu, hüllt beides in ein Papiertütchen und trägt dies in die Capelle ein, in welchem die erforderliche Menge Blei eben zu treiben angefangen hat *). Nachdem das Blei abgetrieben ist, wird das Korn durch Hämmern oder Walzen gestreckt, geglüht und gerollt. Die Rollen werden erst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dann mit solcher von 1,3 behandelt, abgespült, geglüht und gewogen **).

β. Man erhitzt die fein zertheilte (gefeilte oder ausgewalzte) Legirung in einer geräumigen Platinschale mit reinem Schwefelsäurehydrat, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet und das Schwefelsäurehydrat sich zu verflüchtigen beginnt; oder man schmelzt die Legirung mit saurem schwefelsauren Kali zusammen (H. Rose). Durch Behandeln mit Wasser, zuletzt siedendem, trennt man das ungelöste Gold von den schwefelsauren Salzen der anderen Metalle. Es ist zweckmässig, die Operation mit dem abgeschiedenen Golde zu wiederholen und dies zuletzt auf seine Reinheit zu prüfen.

b. Platin von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. 1
in Legirungen. — Man bewirkt die Scheidung durch Behandlung mit Schwefelsäure, besser noch mit saurem schwefelsauren Kali, nicht aber mit Salpetersäure (legirtes Platin löst sich unter Umständen darin).

2. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Goldes als Metall gründen.*

Gold von allen Oxyden der Gruppen I. bis V., ausgenom- 1
men Bleioxyd und Silberoxyd. — Man fällt die salzsaure Lösung mit Oxalsäure nach §. 123 b. *γ*. und filtrirt das Gold, nach vollständiger Ausscheidung, ab. Man versäume nicht, eine hinreichende Menge Salzsäure zuzusetzen, damit sich nicht, aus Mangel an Lösungsmittel, in Wasser unlösliche oxalsaure Salze mit dem Golde niederschlagen.

3. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Platins als Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid gründen.*

Platin von den Oxyden der vierten und fünften Gruppe, 1
ausgenommen von Blei und Silber. — Man fällt das Platin nach §. 124. mit Chlorammonium oder Chlorkalium und wäscht den Niederschlag mit Weingeist vollkommen aus.

---

*) Enthält die abgewogene Probe Gold, gleich 0,25 Grm., 98 bis 92 Proc. Gold, sind 3 Grm. Blei erforderlich, bei 92 — 87,5 : 4, bei 87,5 — 75 : 5, bei 75 — 60 : 6, bei 60 — 35 : 7, bei weniger 8 Grm.

**) Kunst- und Gewerbeblatt für Baiern 1857. 151. — Chem. Centralbl. 1857. 307. — Polyt. Centralbl. 1857. 1151. 1471. 1639.

4. *Solche, welche sich auf die Abscheidung von in Salpetersäure unlöslichen Oxyden gründen.*

a. Zinn von anderen Metallen der Gruppen IV. und V., 148
in Legirungen. — Man behandelt die zerkleinerte Legirung mit Salpetersäure nach §. 126. 1. a. Das Filtrat enthält die übrigen Metalle in Form salpetersaurer Salze. (Bei Anwesenheit von Wismuth wäscht man zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser aus.) — Da das Zinnoxyd leicht Spuren von Kupferoxyd zurückhält, so kann man es bei genauen Untersuchungen nach (143) *β*. darauf prüfen und solche bestimmen.

Um diesen Kupfergehalt des Zinns von vorn herein zu vermeiden, empfiehlt Brunner *) die Legirung in Königswasser (1 Thl. Salpetersäure, 4 Salzsäure, 5 Wasser) zu lösen. Die Lösung wird darauf mit viel Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Man setzt jetzt Krystalle von kohlensaurem Natron zu, bis ein ordentlicher Niederschlag entstanden ist und kocht. (Bei Anwesenheit von Kupfer muss der anfangs blaugrüne Niederschlag braun oder schwarz werden.) Nachdem die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten gekocht hat, lässt man sie abkühlen und fügt tropfenweise Salpetersäure zu, bis eine deutlich saure Reaction eingetreten ist und der Niederschlag nach mehrstündiger Digestion rein weiss geworden ist. Das so erhaltene Zinnoxyd ist frei von Kupfer, kann aber etwas Eisenoxyd enthalten, welches nach (143) *β* abzuscheiden ist.

Ehe man das Zinnoxyd als rein betrachten kann, hat man auch zu untersuchen, ob dasselbe nicht Kieselsäure enthält, was oft der Fall ist. Man schmelzt es zu dem Ende mit 3 bis 4 Thln. kohlensauren Natronkalis, kocht mit Wasser aus, filtrirt, setzt Salzsäure zu, filtrirt etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab, fällt aus dem Filtrate das Zinn mit Schwefelwasserstoff und bestimmt dann im Filtrate die hier noch vorhandene Kieselsäure wie gewöhnlich (§. 140). Hat man beim Salzsäurezusatz schon Kieselsäure erhalten, so filtrirt man die zweite Portion auf demselben Filter ab (Khittel **).

b. Zinn von den Oxyden der Gruppe I., II., III., sowie 149
von Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul, Kupferoxyd und wohl auch noch anderen Oxyden. (Nach Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 60. 257.

Man fällt die salzsaure Lösung, welche alles Zinn als Oxyd (Chlorid) enthalten muss, nach §. 126. 1. b. und trennt den Niederschlag von Zinnoxyd von dem die übrigen Oxyde enthaltenden Filtrate. Man beachte dabei Folgendes:

α. Kann man unter den verschiedenen zur Fällung sich eignenden Salzen wählen, so ist schwefelsaures Natron in der Regel vorzuziehen.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 58. 446.
**) Chem. Centralbl. 1857. 929.

β. Nachdem sich der Niederschlag von Zinnoxyd abgesetzt hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, wiederholt dies Decantiren einigemal und behandelt dann den Niederschlag noch mit einer Mischung von 1 Thl. Salpetersäure (specif. Gewicht 1,2) und 9 Thln. Wasser kochend, ehe man ihn aufs Filter bringt und völlig auswäscht. Resultate sehr befriedigend.

Hat man Zinnoxyd neben anderen Oxyden, welche sich durch Glühen im Wasserstoffstrom reduciren lassen, so kann man auch die Oxyde auf diese Art reduciren und dann die Metalle nach (148) behandeln.

c. Antimon von den Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen. — Man verfährt wie in (148), filtrirt den Niederschlag ab und führt ihn durch Glühen in antimonige Säure über (§. 125. 2.). Resultate nur annähernd, da sich etwas Antimonoxyd löst.

5. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit mancher Chlormetalle oder Metalle gründen.*

a. Zinn, Antimon, Arsen von Kupfer, Silber, Blei, Kobalt, Nickel. — Man behandelt die Schwefelmetalle im Chlorstrom und verfährt dabei genau nach (132). Bei Anwesenheit von Antimon füllt man die Kölbchen *f* und *h* (Fig. 80) mit einer mit Salzsäure vermischten Lösung von Weinsäure in Wasser. — Auch die regulinischen Metalle lassen sich auf diese Art trennen. — Die Legirungen sind möglichst zu zerkleinern. Arsenmetalle werden auf letztere Art nur sehr langsam zerlegt.

b. Zinnoxyd, Antimonoxyd (auch Antimonsäure, arsenige und Arsensäure) von Alkalien und alkalischen Erden. — Man mengt die feste Verbindung mit 5 Thln. reinem gepulverten Salmiak in einem Porzellantiegel, bedeckt diesen mit einem concaven Platindeckel, auf welchen etwas Salmiak gestreut wird, und glüht gelinde, bis aller Salmiak entwichen ist, mengt dem Inhalte des Tiegels aufs Neue Salmiak zu und wiederholt die Operation, bis keine Gewichtsabnahme des Tiegels mehr stattfindet. Unter diesen Umständen entweichen die Chlorverbindungen des Zinns, Antimons und Arsens, während die der Alkalien und alkalischen Erden zurückbleiben. Am raschesten erfolgt diese Zerlegung bei Arsenverbindungen, minder rasch bei Antimonverbindungen und am langsamsten bei Zinnverbindungen (H. Rose).

c. Quecksilber von Gold. — Man trennt beide Metalle, sowohl wenn sie legirt sind, als auch in anderen Fällen durch Glühen, wobei das Quecksilber entweder aus dem Verlust oder dadurch zu bestimmen ist, dass man es auffängt (§. 118).

6. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit des Schwefelarsens gründen.*

Arsensäuren von Eisenoxyd (wahrscheinlich auch von Nickeloxydul, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd etc.), nach Ebelmen. Man erhitzt die Oxyde in Schwefelwasserstoffgas, wodurch sie vollständig in

Schwefelmetalle übergehen. Das Schwefelarsen verflüchtigt sich, die anderen Sulfurete bleiben zurück.

7. *Solche, welche sich auf die Ueberführung des Arsens und Antimons in arsensaures und antimonsaures Alkali gründen.*

a. Arsen von den Metallen und Oxyden der Gruppen II., IV. und V. — Hat man mit arsenig- oder arsensauren Salzen zu thun, so schmelzt man die Verbindung mit 3 Thln. kohlensaurem Natronkali und 1 Thl. Salpeter, hat man Legirungen zu analysiren, mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. salpetersaurem Kali, kocht den Rückstand mit Wasser aus und trennt die ungelöst bleibenden Oxyde oder kohlensauren Salze von der Lösung der arsensauren Alkalien, in welchen die Arsensäure nach §. 127. 2. zu bestimmen ist. Bei geringen Mengen von Arsen lassen sich die Schmelzungen in Platintiegeln vornehmen, bei grösseren müssen sie in Porzellantiegeln vorgenommen werden, indem alsdann die Platintiegel sehr leiden. Bei Anwendung von Porzellantiegeln wird die Masse durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt, worauf zu achten. 155

b. Arsen und Antimon von Kupfer und Eisen, namentlich in schwefelhaltigen Erzen. — Man suspendirt das höchst fein gepulverte Erz in reiner Kalilauge und leitet Chlor ein (vergl. S. 364 b.). Eisen und Kupfer scheiden sich als Oxyde ab, die Lösung enthält schwefelsaures, arsensaures und antimonsaures Kali (Rivot, Beudant und Daguin*). 156

c. Arsen und Antimon von Kobalt und Nickel. — Man verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, fügt einen grossen Ueberschuss von Kali hinzu, erwärmt gelinde und leitet Chlor ein, bis der Niederschlag schwarz ist. Alles Arsen und Antimon ist in Lösung, die anderen Metalle sind als Sesquioxyde ausgeschieden (Rivot, Beudant und Daguin*). 157

8. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaures Quecksilberoxydul gründen.*

Arsensäure von den Alkalien, alkalischen Erden, von Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd. — Man verfährt genau wie bei der Abscheidung der Phosphorsäure durch Quecksilber (§. 134. b. γ.). Im unlöslichen Rückstande kann die Arsensäure nicht so bestimmt werden, wie die Phosphorsäure. Mit dem Filtrate verfährt man nach §. 135. l. (H. Rose). 158

9. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaure Ammonmagnesia gründen.*

Arsensäure von Thonerde und den Oxyden der Gruppe IV. 159

*) Compt. rend. 1853. 835. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.

— Man verfährt nach §. 135. f. *α*. Der Niederschlag von arsensaurer Ammonmagnesia ist so zu behandeln, wie an dem angeführten Orte der der phosphorsauren Ammonmagnesia.

10. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsenmolybdänsaures Ammon gründen.*

Arsensäure von allen Oxyden der Gruppen I. bis V. — Man scheidet die Arsensäure nach §. 127. 2. b. ab, und verfährt mit dem Filtrate nach §. 135. m.

11. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des arsensauren Eisenoxyds gründen.*

Arsensäure von den Basen der Gruppen I. und II., sowie von Zinkoxyd, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. — Man fällt die Arsensäure je nach Umständen nach §. 127. 3. a. oder b., filtrirt und bestimmt die Basen im Filtrate.

12. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Chlorsilbers gründen.*

Silber von Gold. — Man behandelt die Legirung mit verdünntem Königswasser kalt, verdünnt und filtrirt die Lösung des Chlorgoldes von dem Chlorsilber ab. Diese Methode ist nur dann ausführbar, wenn die Legirung weniger als 15 Proc. Silber enthält; denn bei grösserem Gehalte schützt das entstehende Chlorsilber die nicht zersetzten Antheile vor weiterer Einwirkung. — Auf gleiche Art kann auch Silber von Platin getrennt werden.

13. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Wasser oder Weingeist gründen.*

Arsensäure von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd. — Man verfährt wie bei der Trennung der Phosphorsäure von den genannten Oxyden (§. 135. c.). Die Verbindungen dieser Basen mit arseniger Säure verwandelt man erst durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit chlorsaurem Kali in arsensaures Salz, ehe man Schwefelsäure zusetzt.

14. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als Jodür gründen.*

Kupfer von Arsen und Antimon. Man löst in Salpetersäure oder Schwefelsäure, sorgt, dass die Säure nur schwach vorwaltet, verdünnt mit reinem, oder — bei Anwesenheit von Antimon — Weinsäure enthaltendem Wasser und fällt das Kupfer wie in (113). Arsen und Antimon bleiben in Lösung. (Flajolot.)

15. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als oxalsaures Salz gründen.*

Kupfer von Arsen. Man setzt zur salpetersauren Lösung so lange Ammon, als die blaue Fällung sich nicht wieder löst, und bewirkt hierauf die Lösung durch einen Ueberschuss oxalsauren Ammons. Man fügt nun vorsichtig Salz- oder Salpetersäure zu, bis die Reaction sauer ist, und

lässt stehen. Das Kupfer scheidet sich fast ganz vollständig als oxalsaures Salz ab, welches durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen ist. Das Filtrat macht man ammoniakalisch und fällt die Spur noch gelösten Kupfers mit einigen Tropfen Schwefelammonium aus. (F. Field*).

16. *Solche, welche sich auf das verschiedene Verhalten zu Cyankalium gründen.*

Gold von Blei und Wismuth. — Hätte man diese Metalle gemeinschaftlich in Lösung, so lassen sie sich durch Cyankalium ganz auf dieselbe Weise trennen, welche zur Trennung des Quecksilbers von Blei und Wismuth angegeben ist (123.). Die Auflösung des Cyangold-Cyankaliums zersetzt man durch Einkochen mit Königswasser und bestimmt nach Austreibung der Blausäure das Gold nach einer der in §. 123 angegebenen Methoden. 166

II. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von einander.

§. 165.

Uebersicht:

Platin von Gold 167. — von Zinn, Antimon und Arsen 168.
Gold von Platin 167. — von Zinn, Antimon und Arsen 168.
Zinn von Platin und Gold 168. — von Arsen 169. 176. 177. 178. — von Antimon 171. 175. 177. — Zinnoxydul von Zinnoxyd 181.
Antimon von Platin und Gold 168. — von Arsen 170. 171. 172. 173. — von Zinn 171. 175. 177. — Antimonoxyd von Antimonsäure 180. 182.
Arsen von Platin und Gold 168. — von Zinn 169. 176. 177. 178. — von Antimon 170. 171. 172. 173. — Arsenige Säure von Arsensäure 174. 179. 182.

1. *Methode, welche sich auf die Ausfällung des Platins als Kaliumplatinchlorid gründet.*

Platin von Gold. — Man fällt aus der Lösung der Chlorverbindungen das Platin nach §. 124. b. und im Filtrate das Gold nach §. 123. b. 167

2. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen der unedlen Metalle gründen.*

Platin und Gold von Zinn, Antimon, Arsen. — Man erhitzt die fein zertheilten Legirungen oder die Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorgas. Gold und Platin bleiben zurück, die Chloride der anderen Metalle verflüchtigen sich, vergl. (132. 133). 168

3. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit des Arsens und Schwefelarsens beruhen.*

a. **Arsen von Zinn** (nach H. Rose). — Man verwandelt in Schwefelmetalle oder in Oxyde, trocknet bei 100°C. und erhitzt eine abgewogene 169

*) Chem. Gaz. 1857. 313. — Journ. f. prakt. Chem. 72. 183.

Menge derselben anfangs gelinde, allmählich stärker in einer Kugelröhre, durch welche trockenes Schwefelwasserstoffgas streicht. Es verflüchtigt sich Schwefelarsen und Schwefel, während Schwefelzinn zurückbleibt. Um das Schwefelarsen aufzufangen, verbindet man die Kugelröhre in der in (182) beschriebenen Weise mit vorgelegten Kölbchen, in welchen sich verdünnte Ammoniakflüssigkeit befindet. — Wenn auch bei weiterer Erhitzung sich kein Sublimat in dem kälteren Theile der Röhre mehr zeigt, treibt man den Anflug von der Kugel weg, lässt erkalten und schneidet dann die Röhre oberhalb desselben ab. Das abgeschnittene Ende zerschneidet man in Stücke, erwärmt diese mit etwas Natronlauge, bis sich der Anflug gelöst hat, vereinigt diese Lösung mit der vorgeschlagenen ammoniakalischen Flüssigkeit, setzt Salzsäure, dann, ohne abzufiltriren, chlorsaures Kali zu und erwärmt gelinde, bis alles Schwefelarsen gelöst ist. Man filtrirt nun von dem Schwefel ab und bestimmt die Arsensäure nach §. 127. 2. Das in der Kugel enthaltene schwarzbraune Schwefelzinn kann, da es mehr Schwefel enthält, als der Formel SnS entspricht, nicht geradezu gewogen werden. Man wägt es daher und bestimmt in einem abgewogenen Theile das Zinn, indem man denselben durch Befeuchten mit Salpetersäure und Rösten in Zinnoxyd überführt (§. 126. 1. c.).

Hat man Zinn und Arsen als Legirung, so führt man sie am bequemsten durch vorsichtiges Behandeln mit Salpetersäure in Oxyde über. Will man sie in Schwefelmetalle verwandeln, so kann dies geschehen, indem man 1 Thl. der fein zertheilten Legirung mit 5 Thln. Soda und 5 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel schmelzt, bis zum ruhigen Fluss. Man löst dann in Wasser, filtrirt etwaiges Schwefeleisen oder dergleichen ab und fällt die Lösung mit Salzsäure.

b. Arsen von Antimon, wenn beide legirt sind. — Man erhitzt 17
die abgewogene Probe mit 2 Thln. Soda und 2 Thln. Cyankalium in einer Kugelröhre, durch welche man trockene Kohlensäure leitet, anfangs gelinde, allmählich heftig, bis sich kein Arsen mehr verflüchtigt. (Man hüte sich, die entweichenden Dämpfe einzuathmen. Zweckmässig steckt man den hinteren Theil der Kugelröhre in einen Kolben, in welchem sich alsdann das Arsen sublimirt.) Nach dem Erkalten behandelt man den Inhalt der Kugel erst mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser, dann mit Wasser und wägt das zurückbleibende Antimon. Das Arsen ergiebt sich aus dem Verlust. — Man erhält durch dies Verfahren nur annähernde Resultate. Wollte man die Legirung geradezu, nicht unter einer Schlacke, in kohlensaurem oder Wasserstoffgas schmelzen, so würde man höchst unrichtige Resultate erhalten, indem sich in solchem Falle sehr viel Antimon verflüchtigte.

4. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons beruhen.*

a. Antimon von Zinn und Arsen (nach H. Rose). — Hat man 1
die Metalle im regulinischen Zustande, so oxydirt man die wohl zerkleinerte abgewogene Probe in einem Porzellantiegel mit allmählich zu-

zusetzender Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, bringt die Masse im Wasserbade zur Trockne, schüttet sie in einen Silbertiegel, spült die im Porzellantiegel noch haftenden Portionen mit Natronlauge in den Silbertiegel, bringt zur Trockne, setzt die achtfache Menge festes Natronhydrat zu und schmelzt längere Zeit. Die erkaltete Masse behandelt man mit heissem Wasser, bis das Ungelöste feinpulverig erscheint, verdünnt etwas mit Wasser und setzt soviel Alkohol von 0,83 specif. Gewicht zu, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Nachdem man unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang hat stehen gelassen, filtrirt man, spült mit wässerigem Weingeist (1 Vol. Alkohol : 3 Vol. Wasser) nach und wäscht den Niederschlag auf dem Filter zuerst mit Weingeist, der auf 2 Vol. Wasser 1 Vol. Alkohol enthält, dann mit aus gleichen Raumtheilen gemischtem und endlich mit solchem aus, der auf 1 Vol. Wasser 3 Vol. Alkohol enthält. Den sämmtlichen weingeistigen Waschflüssigkeiten setzt man einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zu. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis eine Probe, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, sich nicht mehr färbt.

Das antimonsaure Natron spült man vom Filter ab, löst es in einer Mischung von Salzsäure und Weinsteinsäure, mit der man zuvor das Filter ausgewaschen hat, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Antimon überhaupt nch §. 125. 1.

Zu dem das Zinn und Arsen enthaltenden Filtrate fügt man Salzsäure, wodurch ein Niederschlag von arsensaurem Zinnoxyd entsteht, leitet, ohne vorher abzufiltriren, längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, lässt stehen, bis der Geruch danach fast verschwunden, und trennt dann die gewogenen Schwefelmetalle nach (169).

Enthält die Substanz nur Antimon und Arsen, so erhitzt man das alkoholische Filtrat unter öfterem Zusatz von Wasser, bis es kaum mehr nach Weingeist riecht, setzt Salzsäure zu und bestimmt die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia (§. 127. 2.).

b. Bestimmung des Schwefelarsens im käuflichen Schwefelantimon (nach Wackenroder). — Man verpufft 20 Grm. des fein zerriebenen Schwefelantimons mit 40 Grm. salpetersaurem Natron und 20 Grm. kohlensaurem Natron, indem man das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt, zieht die stark geglühte Masse wiederholt mit Wasser aus, fällt aus dem mit Salzsäure angesäuerten und mit schwefliger Säure behandelten Filtrate das Arsen nebst einem kleinen Theile des Antimons mit Schwefelwasserstoff, digerirt den feuchten Niederschlag mit kohlensaurem Ammon, filtrirt, säuert das Filtrat an, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das Arsen als Schwefelarsen nach §. 127. 4. 172

5. *Methoden, welche auf der Ausfällung des Arsens als arsensaure Ammonmagnesia beruhen.*

a. Arsen von Antimon. — Man oxydirt die Metalle oder Schwefelverbindungen mit Königswasser, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder durch Chlor in alkalischer Lösung (Seite 364. b.), fügt Weinsteinsäure, viel Chlorammonium, dann überschüssiges Ammon zu. (Hierdurch darf keine Fällung entstehen; wäre es der Fall, so war die Menge des Salmiaks oder der Weinsteinsäure nicht genügend.) Man fällt alsdann die Arsensäure nch §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate das Antimon nach §. 125. 1. — Da mit der arsensauren Ammonmagnesia basisch weinsaure Magnesia niedergefallen sein könnte, so erfordert es die Vorsicht, dass man den Niederschlag, nachdem er ein wenig ausgewaschen, wieder in Salzsäure löst und nochmals mit Ammon fällt.

b. Arsensäure von arseniger Säure. Man versetzt die Lösung mit viel Salmiak, fällt dann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate die arsenige Säure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (§. 127. 4.).

6. *Methoden, welche auf der Ausfällung regulinischer Metalle beruhen.*

a. Zinn von Antimon nach Gay-Lussac. — Man erwärmt einen gewogenen Theil der fein zertheilten Legirung (oder auch einer sonstigen Verbindung) mit Salzsäure, fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis zu erfolgter Lösung, und theilt alsdann die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, a. und b. In a. fällt man beide Metalle durch einen Zinkstab, spült sie ab und wägt sie; — b. erwärmt man, nachdem man ziemlich viel Salzsäure zugesetzt hat, mit einem Zinnstreifen längere Zeit. — Durch diese Operation wird das Antimon vollständig als schwarzes Pulver abgeschieden und das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt. Man spült das Antimon mit Salzsäure enthaltendem Wasser von dem Zinnstreifen ab, sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt es. Die Quantität des Zinns ergiebt sich als Differenz.

b. Bestimmung des Arsens in metallischem Zinn, nach Gay-Lussac*). — Man löst das laminirte oder durch Eingiessen in Wasser gekörnte Metall in einem Gemenge von 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure in gelinder Wärme auf. Die Auflösung erfolgt ohne Gasentwickelung, es bildet sich Zinnchlorür und Chlorammonium. Das Arsen bleibt als Pulver zurück. $NO_5 + 9\,ClH + 8\,Sn = 8\,SnCl + NH_4, Cl + 5\,HO$. Das Königswasser darf daher in nicht viel grösserem Verhältniss angewendet werden, als auf 8 Aeq. Metall 1 Aeq. NO_5 und 9 Aeq. ClH.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 23. 228. — Liebig und Kopp Jahresb. 1847 und 1848. S. 968.

7. *Methoden, welche auf der Ausfällung einzelner Metalle als Schwefelmetalle durch unterschwefligsaures Natron beruhen.*

Arsen und Antimon von Zinn. Man erhitzt die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden und fügt unterschwefligsaures Natron hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr orangefarben oder gelb, sondern weiss wird und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt. Arsen und Antimon werden vollständig gefällt, während alles Zinn in Lösung bleibt (Vohl*). Man bestimmt erstere, wenn sie einzeln vorhanden sind, nach §. 125. 1. und §. 127. 4. Sind beide zugleich vorhanden, so trennt man sie nach (171) oder (173). Im Filtrate bestimmt man das Zinn am besten nach §. 126. c. 177

8. *Methode, welche auf der Ausfällung des Zinns als arsensaures Zinnoxyd beruht.*

Zinn von Arsen. Um im käuflichen zinnsauren Natron, welches häufig viel arsensaures Natron enthält, das Zinn wie das Arsen zu bestimmen, hat Ed. Hätfely*) folgende Methode vorgeschlagen. Man versetzt die abgewogene Probe mit einer bekannten überschüssigen Menge von arsensaurem Natron, fügt Salpetersäure im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den sich ausscheidenden Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2\,SnO_2, AsO_5 + 10$ aq. hat, ab, wäscht ihn aus und glüht ihn, wodurch er unter Verlust seines Wassers in $2\,SnO_2, AsO_5$ übergeht. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss der Arsensäure nach §. 127. 2. oder 4. Aus dem gewogenen Niederschlage ergiebt sich der Gehalt an Zinnoxyd; aus dem Niederschlage einerseits und der im Filtrate gefundenen Arsenmenge andererseits findet man, nachdem man die zugesetzte Quantität abgezogen hat, die Menge der Arsensäure. 178

9. *Methoden, die auf der maassanalytischen Bestimmung einzelner Oxyde beruhen.*

a. **Arsenige Säure von Arsensäure.**

Man bestimmt in einer Portion der Substanz, nachdem man alles Arsen in Arsensäure übergeführt hat, die Gesammtmenge nach §. 127. 2., in einer zweiten die arsenige Säure, §. 127. 5. a. oder b. Die Arsensäure ergiebt sich aus der Differenz. 179

b. **Antimonoxyd von Antimonsäure.**

Man bestimmt in einer Portion der Substanz die Gesammtmenge des Antimons nach §. 125. 1., in einer zweiten die des Oxyds nach §. 125. 3. und findet die Antimonsäure aus der Differenz. 180

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 240.
**) Phil. Mag. X. 220. — Journ. f. prakt. Chem. 67. 209.

10. *Methoden, die auf der indirecten gewichtsanalytischen Bestimmung eines Oxyds beruhen.*

a. **Zinnoxydul neben Zinnoxyd.** — Man bestimmt in einer Portion die Gesammtmenge des Zinns, — eine zweite löst man bei Luftabschluss in Salzsäure und tröpfelt die Lösung unter Umrühren in eine stark überschüssige Auflösung von Quecksilberchlorid. Der entstehende Niederschlag von Quecksilberchlorür wird nach §. 117. 1. behandelt. — 1 Aeq. desselben (Hg_2Cl) entspricht 1 Aeq. Zinnchlorür ($SnCl$). (H. Rose.)

b. **Arsenige Säure neben Arsensäure, — Antimonoxyd neben Antimonsäure.** — Man bestimmt in einer Portion die Gesammtmenge des Arsens, eine zweite löst man in Salzsäure (wobei natürlicherweise die Abwesenheit oxydirender Substanzen [salpetersaurer Salze etc.] vorausgesetzt wird) und fügt eine überschüssige Lösung von Natrium- oder Ammonium-Goldchlorid zu. Nachdem man einige Tage (wohl geschützt gegen Staub) kalt — oder, bei verdünnten Lösungen, in gelinder Wärme — hat stehen lassen, filtrirt man das ausgeschiedene Gold ab und bestimmt es nach §. 123. b. (Das Filtrat bewahrt man auf, um dessen gewiss zu werden, dass sich kein weiteres Gold mehr ausscheidet.) 2 Aeq. Gold entsprechen 3 Aeq. arseniger Säure ($2\,AuCl_3 + 3\,AsCl_3 = 3\,AsCl_5 + 2\,Au$). Ganz derselben Methode kann man sich auch bedienen, um Antimonoxyd neben Antimonsäure zu bestimmen, nur muss man alsdann einen grösseren Ueberschuss von Salzsäure zufügen, um der Ausscheidung der Antimonsäure sicher vorzubeugen. Das Gold wasche man mit salzsäurehaltigem Wasser aus (H. Rose).

II. Die Scheidung der Säuren von einander.

Es wird daran erinnert, dass wir bei den folgenden Scheidungsmethoden in der Regel von der Annahme ausgehen, die Säuren seien im freien Zustande oder in Verbindung mit alkalischen Basen vorhanden, vergl. das oben S. 375 darüber Gesagte. Sehr häufig nimmt man, wenn mehrere Säuren in einer und derselben Substanz zu bestimmen sind, die Analyse in der Art vor, dass man in einer Portion die eine, in einer anderen die andere Säure ermittelt. In dem folgenden Abschnitte sind — um Weitschweifigkeit zu vermeiden — nicht alle erdenklichen Fälle, sondern nur die wesentlichsten und häufiger vorkommenden besprochen.

Erste Gruppe.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure, Kohlensäure.

§. 166.

1. Arsenige Säure und Arsensäure von allen übrigen Säuren. — Man fällt aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff alles Arsen (§. 127. 4.) und bestimmt im Filtrate die übrigen Säuren. Ist Chromsäure zugegen, so reducirt man dieselbe zuerst nach einer der (§. 130.) angegebenen Methoden, damit mit dem Schwefelarsen kein Schwefel niederfalle. Bei Anwesenheit von Arsensäure erhitzt man die Flüssigkeit, während man Schwefelwasserstoff einleitet, auf 70° C., wodurch deren Ausfällung bedeutend erleichtert wird, oder man reducirt zuvor mittelst schwefliger Säure die Arsensäure zu arseniger Säure. — Von den Säuren, welche mit Magnesia lösliche Salze bilden, lässt sich die Arsensäure auch dadurch scheiden, dass man sie nach §. 127. 2. als arsensaure Ammonmagnesia ausfällt. 183

2. Schwefelsäure von den übrigen Säuren.

a. *Von den Säuren des Arsens, von Phosphor-, Bor-, Fluorwasserstoff-, Oxal-, Kiesel- und Kohlensäure.*

Man versetzt die mit Salzsäure stark sauer gemachte verdünnte Lösung mit Chlorbaryum und filtrirt den nach §. 132. zu bestimmenden schwefelsauren Baryt von der die sämmtlichen anderen Säuren enthaltenden Lösung ab. 184

b. *Von Fluorwasserstoffsäure in unlöslichen Verbindungen.*

Soll ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium zerlegt werden, so kann dies nicht durch blosse Behandlung mit Salzsäure geschehen; der unlösliche Rückstand enthält ausser schwefelsaurem Baryt Gyps und Fluorbaryum. Nur auf folgende Art lässt sich der Zweck erreichen. Man schmelzt mit 6 Thln. kohlensaurem Natronkali und 2 Thln. Kieselsäure. Die erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, die Lösung mit kohlensaurem Ammon, wäscht die ausgeschiedene Kieselsäure mit einer verdünnnten Lösung von kohlensaurem Ammon, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. 185

Soll auch das Fluor bestimmt werden, so säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Baryt, sättigt dann mit kohlensaurem Natron und fällt das Fluorbaryum durch Weingeist. Nachdem es zuerst

mit Weingeist von 50 Proc., zuletzt mit starkem Alkohol lange ausgewaschen worden, wird es getrocknet, geglüht und gewogen. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthält den Baryt und Kalk. Man löst ihn in Salzsäure, scheidet zuerst die Kieselsäure ab und bestimmt alsdann die Basen nach §. 154 (H. Rose).

c. *Bei Gegenwart von viel Chromsäure*

reducirt man diese am besten, indem man die trockene Verbindung mit concentrirter Salzsäure kocht (geschieht dies nach §. 130. I. d. β., so erfährt man hierdurch zugleich die Menge der Chromsäure) und aus der stark verdünnten Lösung zuerst die Schwefelsäure durch in geringem Ueberschuss zuzusetzendes Chlorbaryum, dann den Barytüberschuss durch etwas Schwefelsäure und endlich das Chromoxyd durch Ammon fällt.

d. *Von Kieselfluorwasserstoffsäure.*

Man fällt zuerst die Kieselfluorwasserstoffsäure nach §. 133., dann im Filtrate die Schwefelsäure mit Baryt.

3. Phosphorsäure von den anderen Säuren.

a. Von den *Säuren des Arsens* siehe 1., von *Schwefelsäure* 2. a.

b. Von *Chromsäure.*

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia (§. 134. b.). Im Filtrate bestimmt man die Chromsäure nach §. 130. a. β., b., c. oder d.

c. Von *Borsäure.*

Man fällt die Phosphorsäure wie in b. und bestimmt im Filtrate die Borsäure nach §. 136. II. b.

d. Von *Oxalsäure.*

α. Sollen beide Säuren in einer Portion bestimmt werden, so versetzt man die wässerige Lösung mit überschüssigem Natriumgoldchlorid, erwärmt und bestimmt aus der Menge des reducirten Goldes die der Oxalsäure (§. 137. c. α.). Im Filtrate scheidet man zunächst das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff ab und fällt dann die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia. — Löst sich die Verbindung nicht in Wasser, so wendet man Salzsäure an und verfährt nach §. 137. c. β.

β. Ist soviel Substanz vorhanden, dass man getrennte Portionen verwenden kann, so bestimmt man in einer die Oxalsäure nach §. 137. b. oder d., in einer zweiten die Phosphorsäure. Ist die Substanz in Wasser löslich, so kann letztere — wenn die Menge der Oxalsäure gering ist —

geradezu mit schwefelsaurer Magnesia bei Anwesenheit von Salmiak und Ammon gefällt werden; anderenfalls glüht man die Substanz mit kohlensaurem Natronkali, zerstört so die Oxalsäure und bestimmt die Phosphorsäure im Rückstande.

e. *Phosphorsaure Salze von Fluormetallen.*

α. Die Substanz ist in Wasser löslich.

aa. Enthält sie relativ viel Fluor, so dass eine Bestimmung desselben aus der Differenz zulässig erscheint, so fällt man die Lösung durch Chlorcalcium, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Er besteht aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium. Man erwärmt ihn mit Schwefelsäure in einem Platingefässe, bis alles Fluor als Fluorwasserstoff entwichen ist (die Erhitzung werde nicht so gesteigert, dass Schwefelsäurehydrat sich verflüchtigt), und bestimmt dann Kalk und Phosphorsäure nach §. 135. c. Zieht man Phosphorsäure und Kalk von dem Gesammtgewichte des Niederschlages ab, so findet man das Fluor, indem man ansetzt: Aeq. des Fluors — Aeq. des Sauerstoffs : Aeq. des Fluors = die gefundene Differenz : dem gesuchten Fluor. 192

bb. Enthält die Substanz relativ wenig Fluor, so versetzt man die Auflösung mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von basisch phosphorsaurem Quecksilberoxydul, während alles Fluorquecksilber gelöst bleibt. Man bestimmt im Niederschlage die Phosphorsäure nach §. 134. b. γ., das Filtrat neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, leitet — ohne zuvor abzufiltriren — Schwefelwasserstoff ein, filtrirt und bestimmt das Fluor nach §. 138. I. (H. Rose). 193

β. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, aber durch Säuren zersetzbar (z. B. Apatit, Knochenerde).

Man löst in Salzsäure, verdampft mit Schwefelsäure wie in (192), bis alles Fluor entwichen, und bestimmt im Rückstande einerseits die Phosphorsäure, andererseits die Oxyde. Kennt man nun das Verhältniss zwischen der Phosphorsäure und den Basen in der untersuchten Verbindung, so lässt sich aus dem Ueberschuss der Basen das entwichene Fluor berechnen, denn ihr Sauerstoff ist demselben äquivalent. 194

γ. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, und durch Säuren nicht zersetzbar.

Man schmelzt mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure wie in (185), behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und die Lösung mit kohlensaurem Ammon und bringt so die ganze Menge des Fluors und der Phosphorsäure an Alkali gebunden in Lösung (H. Rose), so dass man jetzt nach (192) oder (193) verfahren kann. 195

mit Weingeist von 50 Proc., zuletzt mit starkem
waschen worden, wird es getrocknet, geglüht u
Wasser unlösliche Rückstand enthält den Bar
ihn in Salzsäure, scheidet zuerst die Kieselsä
dann die Basen nach §. 154 (H. Rose).

c. *Bei Gegenwart von viel Chromsäure*

reducirt man diese am besten, indem m
concentrirter Salzsäure kocht (geschieht
fährt man hierdurch zugleich die M
stark verdünnten Lösung zuerst di
Ueberschuss zuzusetzendes Chlorbar
etwas Schwefelsäure und endlich d

d. *Von Kieselfluorwasserstoffsä*

Man fällt zuerst die Ki
im Filtrate die Schwefelsäure

3. Phosphorsäure

a. Von den *Säuren*

b. Von *Chromsäure*

Man fällt die
(§. 134. b.). Im
a. β., b., c. oder d

c. Von *Bo*

Man fäll
die Borsäure

d. Vo

α. S
setzt m
chlorid
die d
über
phos
nic
§.

li neben Fluor-
rem Natron und
ein Niederschlag,
ren und etwas bor-
ist durch den Ueber-
gangen. Man behan-
enthaltenen Fluorcal-
Menge der im Nieder-
erbei theils verflüchtigt,
Essigsäure eingedampften
ich, die Menge der Bor-
2. zu bestimmen (A. Stro-

und Silicaten.

ten Fluormetalle; man hat da-
auf zu achten, dass man letztere

en Silicate durch Säuren zersetz-
scheidet man die Kieselsäure
so kann sich alles Fluor ver-

Man schmelzt die fein geschlämmte
Natron ziemlich lange bei starker
Wasser auf, kocht sie damit, filtrirt
Wasser, dann mit einer Auflösung von
in Lösung alles Fluor als Fluorna-
und Thonerdenatron. Man ver-
Ammon und erhitzt sie damit unter Er-
Ammons. Den hierdurch entstehen-
und Thonerdehydrat filtrirt man ab
Ammon aus. Das Filtrat erhitzt man,
weichen, und bestimmt das Fluor nach
zerlegt man, zur Abscheidung der
§ 140. II. a. **).

Dieselbe ist nur anwendbar, wenn die
leicht zerlegt wird, und wenn die Menge

kohlensaurem Ammon lässt sich alle Kieselsäure
dass ein Zusatz von kohlensaurem Zinkoxyd-
später Regnault vorschlugen, als überflüssig

-s ist.) Man bringt die Verbindung im höchst fein gepul-
einen kleinen Kolben, übergiesst sie mit reinem Schwe-
-ast den Kolben rasch mit einem Kork, in den eine
-gepasst ist, wägt den ganzen Apparat mög-
. bis keine Dämpfe von Fluorkiesel ($SiFl_2$)
letzten Antheile des noch im Kölbchen
der Luftpumpe, lässt erkalten und wägt.
Apparates giebt die Menge des entwichenen
Man berechnet daraus einmal die Menge des
Menge des entwichenen Siliciums, damit man dessen
-ure berechnet, der im Rückstande gefundenen zu-

-metalle, Silicate und phosphorsaure Salze neben 199
. r. — Derartige Verbindungen, welche in der Natur nicht selten
-en, werden nach (197) zerlegt. Hierbei ist auf eine vollständige
-ung der Phosphate nicht immer zu rechnen, indem z. B. phosphor-
Kalk durch schmelzende Soda nur partiell zerlegt wird. — Die
-sung, welche man nach Abscheidung der Kieselsäure und nach Ver-
-tigung des kohlensauren Ammons bekommt, enthält — bei Gegen-
-t von Phosphaten — neben Fluornatrium und kohlensaurem Natron
-ch phosphorsaures Natron.

Man neutralisirt fast mit Salzsäure, fällt mit Chlorcalcium, filtrirt, trocknet und glüht den aus Fluorcalcium, phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag, behandelt ihn mit überschüssiger Essigsäure, verdampft damit im Wasserbade ganz zur Trockne, bis alle Essigsäure entfernt ist, zieht mit Wasser den aus dem kohlensauren Kalk entstandenen essigsauren Kalk aus und wägt den aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium bestehenden und nach (192) weiter zu zerlegenden Rückstand. — In dem ursprünglich gebliebenen Rückstande, so wie in dem durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlage bestimmt man die Kieselsäure, den Rest der Phosphorsäure und die Basen.

7. Kieselsäure von allen anderen Säuren.

a. *In durch Salzsäure aufschliessbaren Verbindungen.*

Man zersetzt die Substanz durch mehr oder weniger lang fortge- 200
setzte Digestion mit Salzsäure oder Salpetersäure, verdampft damit im Wasserbade (nicht bei höherer Temperatur) zur Trockne (§. 140. II. a.), übergiesst den Rückstand je nach Umständen mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und bestimmt die übrigen Säuren im Filtrate. — Bei Gegenwart von Borsäure oder Fluor lässt sich diese Methode nicht anwenden, man wählt daher das in b. angegebene Verfahren. Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen bestimmt man die Kohlensäure in einer besonderen Portion.

b. *In durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Verbindungen.*

Man schliesst die Substanz durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali auf (§. 140. II. b. *α.*) und behandelt den Rückstand entweder geradezu vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, um mit der Lösung nach a. zu verfahren, oder man fällt aus der beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit die in Lösung übergegangene Kieselsäure durch Erwärmen mit doppelt-kohlensaurem Ammon, filtrirt, bestimmt die anderen Säuren im Filtrate, die Kieselsäure in dem mit dem Rückstande vereinigten Niederschlag, indem man ihn mit Salzsäure behandelt und nach §. 140. II. a. verfährt. — Welche von diesen Methoden die passendere ist, hängt von der Natur der Basen und dem Verhältniss, in dem die Kieselsäure zu denselben steht, ab. Bei Anwesenheit von Borsäure oder Fluor kann nur die letzte Methode gewählt werden.

8. Kohlensäure von allen anderen Säuren. — Da die Kohlensäure beim Erwärmen ihrer Salze mit stärkeren Säuren ausgetrieben und entfernt wird, so hat die Gegenwart von kohlensauren Salzen auf die Bestimmung der meisten übrigen Säuren keinen Einfluss, und da die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust oder durch Bindung des ausgetriebenen Gases geschieht, so ist andererseits die Anwesenheit der Salze nichtflüchtiger Säuren dabei ohne Belang. — Hat man demnach Verbindungen, die kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure etc. Salze neben einander enthalten, so bestimmt man in einer Portion die Kohlensäure, in einer zweiten die übrigen Säuren. — Hat man Fluorverbindungen neben kohlensauren Salzen, so muss man darauf achten, dass man in solchem Falle die Kohlensäure — wenn solche nach §. 139. II. e. *α.* bestimmt werden soll — nicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure austreiben darf, weil sonst ein Theil der in Freiheit gesetzten Flusssäure mit der Kohlensäure entweichen würde, sondern dass man zu diesem Behufe eine schwache nichtflüchtige Säure, etwa Weinsteinsäure oder Citronensaure, anwenden muss. Das in §. 139. II. e. *β.* angegebene Verfahren erleidet bei Anwesenheit einer Fluorverbindung keine Aenderung. — Hat man, wie dies bei Analysen zuweilen vorkommt, Fluorcalcium und kohlensauren Kalk in einem Niederschlage, so trennt man beide in der Weise, dass man das Gemenge mit Essigsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser auszieht. Der aus dem kohlensauren Kalk entstandene und ihm entsprechende essigsaure Kalk löst sich, das Fluorcalcium bleibt zurück.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

I. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 167.

a. *Alle Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.*

Man versetzt die verdünnte Lösung mit Salpetersäure, fügt salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und filtrirt die unlöslichen Silberverbindungen des Chlors, Broms, Jods etc. ab. In Auflösung bleiben sämmtliche Säuren der ersten Gruppe, da ihre Silbersalze in Wasser oder Salpetersäure löslich sind. — Kohlensäure erfordert unter allen Umständen eine besondere Bestimmung. Führt man dieselbe nach §. 139. II. e. aus, so entweicht bei Gegenwart von Chlormetallen mit der Kohlensäure Chlorwasserstoff. Bei genauen Bestimmungen beugt man diesem Uebelstande vor, indem man eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd in geringem Ueberschuss zusetzt oder auch (nach Vohl) durch Zusatz von etwas fein geriebenem Quecksilberoxyd. Durch diese Zusätze wird zugleich das Entweichen von Schwefelwasserstoff aus Schwefelmetallen verhindert; den letzteren Zweck kann man auch durch Zusatz von etwas neutralem chromsauren Kali erreichen. 203

b. *Einzelne Säuren der zweiten Gruppe von einzelnen Säuren der ersten Gruppe.*

Da es für die weitere Trennung der Säuren der zweiten Gruppe zuweilen unbequem ist, alle in Form unlöslicher Silberverbindungen zu haben, so weicht man von dem genannten Verfahren öfters in der Weise ab, dass man erst die betreffende Säure der ersten Gruppe und dann die der zweiten abscheidet. Fehlt es nicht an Substanz, so ist es in der Regel am bequemsten, die verschiedenen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff etc. in besonderen Portionen zu bestimmen. 204

Von den unendlich vielen Combinationen, welche hier vorkommen können, sollen im Folgenden nur die wesentlicheren besprochen werden.

1. Schwefelsäure lässt sich von Chlor, Jod, Brom und Cyan leicht in der Art trennen, dass man sie mit Barytsalz ausfällt; sollen die Säuren 205

Aus der von Schwefelsilber und kohlensaurem Silberoxyde abfiltrirten Lösung wird zuerst das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt. Von der erhaltenen Quantität der letzteren ist natürlicher Weise so viel abzuziehen, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandenen Menge entspricht, also für ein Gewichtstheil aus dem Schwefelsilber erhaltenen Chlorsilbers 0,28 Gewichtstheile Schwefelsäure. Der Rest ist dann die in der untersuchten Substanz wirklich enthaltene Schwefelsäure.

Bestimmt man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali nach §. 97 oder 98 als schwefelsaures Salz, so erhält man eine Controle für die Analyse.

II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander.

§. 169.

1. Chlor von Brom.

Eine genaue Methode Chlor und Brom in der Art von einander zu 21
trennen, dass beide ihrem Gewichte nach bestimmt werden könnten, kennt man nicht (die vorgeschlagenen entsprechen dem Zwecke nur mangelhaft); man pflegt daher das Brom stets auf eine mehr indirecte Art zu bestimmen.

a. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, schmelzt und wägt ihn. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil des Chlor-Bromsilbers, den man am zweckmässigsten durch Ausgiessen der wieder geschmolzenen Masse aus dem Tiegel loslöst, in eine gewogene leichte Kugelröhre, schmelzt in der Kugel, lässt erkalten und wägt. Man kennt durch diese letzte Gewichtsbestimmung nunmehr sowohl die Quantität des in der Kugelröhre befindlichen Chlor-Bromsilbers, als auch das Totalgewicht der gefüllten Röhre. Es ist nothwendig, die Wägungen so genau als irgend möglich zu machen. Man leitet jetzt durch die Kugelröhre einen langsamen Strom trockenes, reines Chlorgas, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit ein wenig in der Kugel herum. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten nimmt man die Kugelröhre ab, lässt sie erkalten, hält sie schief, dass das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt, erhitzt dann nochmals 10 Minuten in Chlorgas und wägt wieder. Stimmen die beiden letzten Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt; zeigt sich noch eine Gewichtsveränderung, so muss man die Operation ein drittes Mal wiederholen. Die Gewichtsabnahme, multiplicirt mit 4,223, ist gleich dem durch Chlor zersetzten Bromsilber. Art und Erklärung der Berechnung siehe unten (§. 200). Anstatt in einer Kugelröhre kann man das Chlor-Bromsilber auch in einem in eine Glasröhre eingeschobenen Porzellanschiffchen im Chlorstrome erhitzen.

einen etwa gelösten Antheil mit kohlensaurem Ammon und bestimmt im Filtrat die erzeugte Schwefelsäure. — Lässt sich dagegen die Verbindung durch Säuren nicht zersetzen, so schmelzt man mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt aus dem Filtrate die gelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammon (185) und bestimmt die aus dem Schwefel erzeugte Schwefelsäure in der abermals abfiltrirten Flüssigkeit.

Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschwefligsaure Salze enthalten.

§. 168.

Die nachstehende Methode ist zuerst von G. Werther*) angewendet worden und zwar bei der Untersuchung von Schiesspulverrückständen. 211

Man übergiesst die zu untersuchende Verbindung mit Wasser, in welchem eine hinreichende Menge kohlensaures Cadmiumoxyd**) suspendirt ist, und schüttelt in einem verkorkten Gefässe häufig. Das alkalische Schwefelmetall zersetzt sich mit dem kohlensauren Cadmiumoxyd vollständig. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure) behandelt. Es löst sich das kohlensaure Cadmiumoxyd, während das Schwefelcadmium zurückbleibt. Man oxydirt es mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure (Seite 363) und fällt die aus dem Schwefelmetall erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die von dem Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung wird erwärmt und mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd versetzt. Der Niederschlag, aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber bestehend ($KO, S_2O_2 + AgO, NO_5 = KO, SO_3 + AgS + NO_5$), wird durch Ammon von ersterem Salze befreit, und aus der ammoniakalischen Lösung das Silber — nach Ansäuren mit Salpetersäure — durch Chlornatrium gefällt. Je 1 Aeq. so erhaltenen Chlorsilbers entspricht 1 Aeq. kohlensaurem Salz***). Das Schwefelsilber löst man in verdünnter kochender Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet hieraus die Menge des unterschwefligsauren Salzes, wobei zu beachten, dass 1 Aeq. AgCl 2 Aeq. Schwefel in unterschwefliger Säure, also 1 Aeq. unterschwefligsaurem Salze (KO, S_2O_2) entspricht.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 55. 22.

**) Um das kohlensaure Cadmiumoxyd frei von Alkali zu erhalten, muss es durch kohlensaures Ammon gefällt werden.

***) Von dem so erhaltenen ist eine dem gefundenen Schwefelmetalle äquivalente Menge abzuziehen ($KS + CdO, CO_2 = CdS + KO, CO_2$).

Aus der von Schwefelsilber und kohlensaurem Silberoxyde abfiltrirten Lösung wird zuerst das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt. Von der erhaltenen Quantität der letzteren ist natürlicher Weise so viel abzuziehen, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandenen Menge entspricht, also für ein Gewichtstheil aus dem Schwefelsilber erhaltenen Chlorsilbers 0,28 Gewichtstheile Schwefelsäure. Der Rest ist dann die in der untersuchten Substanz wirklich enthaltene Schwefelsäure.

Bestimmt man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali nach §. 97 oder 98 als schwefelsaures Salz, so erhält man eine Controle für die Analyse.

II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander.

§. 169.

1. Chlor von Brom.

Eine genaue Methode Chlor und Brom in der Art von einander zu 212
trennen, dass beide ihrem Gewichte nach bestimmt werden könnten, kennt man nicht (die vorgeschlagenen entsprechen dem Zwecke nur mangelhaft); man pflegt daher das Brom stets auf eine mehr indirecte Art zu bestimmen.

a. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, schmelzt und wägt ihn. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil des Chlor-Bromsilbers, den man am zweckmässigsten durch Ausgiessen der wieder geschmolzenen Masse aus dem Tiegel loslöst, in eine gewogene leichte Kugelröhre, schmelzt in der Kugel, lässt erkalten und wägt. Man kennt durch diese letzte Gewichtsbestimmung nunmehr sowohl die Quantität des in der Kugelröhre befindlichen Chlor-Bromsilbers, als auch das Totalgewicht der gefüllten Röhre. Es ist nothwendig, die Wägungen so genau als irgend möglich zu machen. Man leitet jetzt durch die Kugelröhre einen langsamen Strom trockenes, reines Chlorgas, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit ein wenig in der Kugel herum. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten nimmt man die Kugelröhre ab, lässt sie erkalten, hält sie schief, dass das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt, erhitzt dann nochmals 10 Minuten in Chlorgas und wägt wieder. Stimmen die beiden letzten Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt; zeigt sich noch eine Gewichtsveränderung, so muss man die Operation ein drittes Mal wiederholen. Die Gewichtsabnahme, multiplicirt mit 4,223, ist gleich dem durch Chlor zersetzten Bromsilber. Art und Erklärung der Berechnung siehe unten (§. 200). Anstatt in einer Kugelröhre kann man das Chlor-Bromsilber auch in einem in eine Glasröhre eingeschobenen Porzellanschiffchen im Chlorstrome erhitzen.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate, sofern die Menge des Broms nicht zu gering ist, dagegen höchst unzuverlässige, wenn Spuren von Brom neben Massen von Chlormetallen bestimmt werden sollen, z. B. in Salzsoolen. — Um nun das Verfahren für solche Fälle brauchbar zu machen, muss man danach trachten, eine Silberverbindung zu erhalten, welche alles Brom, aber nur einen kleinen Theil des Chlors enthält. Dieser Zweck lässt sich auf mehrfache Weise erreichen.

α. Nach Fehling*). Man versetzt unter gutem Umschütteln die Lösung kalt mit einer zur völligen Ausfällung ganz unzureichenden Menge Silberlösung, und lässt unter wiederholtem Umschütteln den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Man erhält so einen Niederschlag, der alles Brom enthält, vorausgesetzt, dass eine dem vorhandenen Brom einigermaassen entsprechende Menge Silberniederschlag erzeugt wurde. 213

Fehling giebt folgende Normen:

Bei 0,001 Bromgehalt der Flüssigkeit fällt man mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung, — bei 0,0001 Brom mit $^1/_{10}$, bei 0,00002 mit $^1/_{30}$, — bei 0,00001 mit $^1/_{60}$.

Der Niederschlag von Chlor-Bromsilber ist sehr gut auszuwaschen, ehe man ihn trocknet, glüht und wägt. Die Behandlung mit Chlor geschieht wie oben angegeben. — Die Menge des Chlors findet man, indem man eine neue abgewogene Portion mit Silberlösung ganz ausfällt und von dem gewogenen Niederschlage das gefundene Bromsilber abzieht.

β. Marchand**) hat die Fehling'sche Methode etwas modificirt. Er reducirt das durch fractionirte Fällung erhaltene Chlor-Bromsilber mit Zink, zersetzt die Auflösung des Chlor- und Bromzinks durch kohlensaures Natron, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (wobei sich alles Bromnatrium mit nur wenig Chlornatrium löst), verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt nun wiederum mit Silberlösung und unterwirft einen Theil des so erhaltenen Niederschlages, nachdem derselbe gewogen worden ist, der Behandlung mit Chlor. 214

γ) Mohr***) gründet auf die Thatsache, dass, wenn eine Chlormetalle und etwas Brommetall enthaltende Flüssigkeit mit Salzsäure und Braunstein in einem Destillirkolben erhitzt wird, erst alles Brom und dann erst Chlor übergeht, folgende Methode zur Concentration des Broms. Man destillirt wie angegeben und leitet die Dämpfe durch eine doppelt gebogene Röhre in eine weite Woulf'sche Flasche, welche etwas starkes, wässeriges Ammon enthält. In der Flasche bilden sich dicke Nebel, welche 215

*) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.
**) Journ. f. prakt. Chem. 47. 363.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 80.

allmählich die ganze Flasche erfüllen. Aus der ersten Flasche leitet man die überschüssigen Dämpfe in eine zweite mit engem Halse, welche ammoniakhaltiges Wasser enthält. Beide Flaschen sind so gross zu nehmen, dass keine Dämpfe entweichen können. Sobald alles Brom entwickelt ist, was man an der Farbe des Luftraums in der Kochflasche und den Röhren deutlich sieht, lüftet man den Stopfen der Kochflasche, damit keine Bromammoniumnebel zurücktreten. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flaschen zusammen. Die Flüssigkeit enthält alles Brom neben relativ wenig Chlor.

b. Anstatt das Chlor-Bromsilber nach a. im Chlorstrome zu behandeln, 21
kann man es auch im Wasserstoffstrom zu Silber reduciren. Nachdem dessen Gewicht aufs Genaueste bestimmt ist, berechnet man die ihm äquivalente Menge Chlorsilber, zieht von dieser das der Reduction ausgesetzte Chlor-Bromsilber ab und erfährt so wiederum die in a. als Ausgangspunkt der Berechnung benutzte Differenz (Wackenroder). Man ersieht, dass man eine und dieselbe Menge Chlor-Bromsilber erst nach a. und dann zur Controle nach b. behandeln kann. Die im ersten Versuch erhaltene und die aus dem zweiten berechnete Differenz zwischen dem Chlor-Bromsilber und dem ihm äquivalenten Quantum Chlorsilber müssen gleich sein.

c. Fr. Mohr*) empfiehlt, das Brom nebst einem Theile des Chlors 21
mit einer bekannten Menge Silber auszufällen und dann den Niederschlag von Chlor-Bromsilber zu wägen. Man ersieht, dass man dann wieder dieselben Grundlagen der Berechnung hat, wie in b. Die zum Fällen bestimmte bekannte Silbermenge wägt man entweder direct ab und löst sie in Salpetersäure, oder man setzt sie in Form einer titrirten Silberlösung zu. — Dies Verfahren ist bequemer als das in a. angegebene, für eben so genau halte ich es dagegen, namentlich bei kleinen Brommengen, nicht. Es setzt voraus, dass man aus einer gewogenen Silbermenge die absolut richtige Menge Chlorsilber erhält, und diese Voraussetzung kann sich in der Praxis nicht bestätigen. Fehler von Milligrammen werden nicht zu vermeiden sein, man wird also aus der Differenz Brom berechnen, auch wenn gar kein solches zugegen ist. So leicht und in gleichem Maasse irrt man sich bei der in a. angeführten Methode nicht. Man kann sich vielmehr ohne Mühe überzeugen, dass, wenn man reines Chlorsilber in einem leichten Kugelrohre oder Schiffchen vorsichtig im Chlorstrom erhitzt, solches sein Gewicht nicht verändert, und ein Fehler von $^1/_2$ Milligrm. kann hierbei schon mit mehr Recht getadelt werden, als ein Fehler von 2 Milligrm. bei Ueberführung von 2 oder 3 Grm. Silber in Chlorsilber, namentlich wenn auch noch ein Filter ins Spiel kommt, wie dies bei partieller Fällung, bei welcher sich bekanntlich der Niederschlag weniger gut absetzt, nicht wohl zu vermeiden ist.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 76.

d. Als eine Modification dieser Methode erscheint die von Pisani*) 218
vorgeschlagene, wonach man eine bekannte Menge Silberlösung in kleinem Ueberschuss zufügt, abfiltrirt und im Filtrate das Silber mit Jodstärke bestimmt (139). Der Niederschlag wird wie in c. gewogen. Diese Methode schliesst die partielle Fällung aus.

e. Man bestimmt in einer Portion Chlor + Brom (durch Fällung 219
mit Silberlösung) gewichts- oder maassanalytisch, in einer zweiten den Gehalt an Brom colorimetrisch (§. 143. I. b.) oder volumetrisch (§. 143. I. c.) und berechnet das Chlor aus der Differenz. Diese Methode empfiehlt sich zu rascher Untersuchung von Mutterlaugen.

2. Chlor von Jod.

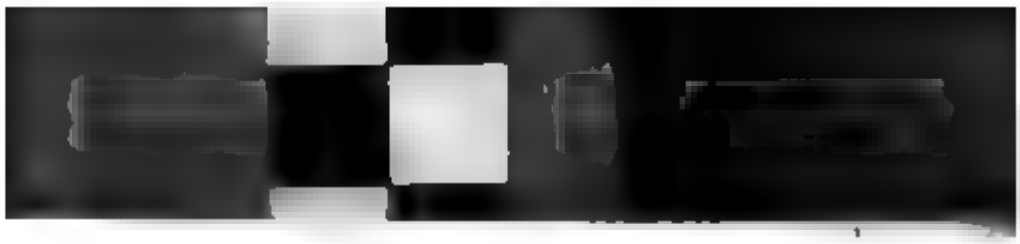
a. Man versetzt die Lösung beider mit salpetersaurem Palladium- 220
oxydul und bestimmt das Palladiumjodür nach §. 145. I. b. Aus dem Filtrate entfernt man den Ueberschuss des Palladiums durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, zerstört den Schwefelwasserstoffüberschuss durch schwefelsaure Eisenoxydlösung und fällt endlich das Chlor mit Silberlösung. — Einfacher ist es in der Regel, in einer Portion das Jod genau nach §. 145. I. b. mit Palladiumchlorür, in einer zweiten Chlor und Jod mit Silberlösung zu fällen und das Chlor aus der Differenz zu berechnen. Hat man salpetersaure Palladiumlösung nicht vorräthig und muss Chlor und Jod in einer Portion bestimmt werden, so kann man auch eine gemessene Menge Palladiumchlorürlösung zusetzen, in einer zweiten gleichgrossen den Chlorgehalt derselben bestimmen und diesen später in Abzug bringen. — Die Resultate dieser Trennung sind genau. In Flüssigkeiten, welche sehr viel alkalische Chlormetalle und wenig Jodalkalimetalle enthalten (wie solche besonders oft vorkommen), concentrirt man das Jodmetall, indem man die Flüssigkeit unter Zusatz von kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die Lösung unter Zusatz von einem Tropfen Natronlauge verdunstet und den Rückstand mit Wasser aufnimmt.

b. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt Chlor + 221
Jod, in einer zweiten ermittelt man die Menge des Jods volumetrisch (§. 145. I. d. oder e.) und berechnet das Chlor aus der Differenz.

c. Man verfährt genau wie bei der indirecten Bestimmung des 222
Broms neben Chlor (212). Die Gewichtsabnahme des Silberniederschlages beim Schmelzen in Chlorgas, multiplicirt mit 2,569, giebt die Menge des durch Chlor zersetzten Jodsilbers an. Auch die in (216), (217) und (218) angegebenen Methoden lassen sich anwenden. Diese Methoden liefern bei Bestimmung des Jods neben Chlor noch genauere Resultate als bei Brom und Chlor, weil die Differenz der Aequivalente bei Jod und Chlor weit grösser ist als bei Brom und Chlor.

---

*) Compt. rend. 44. 352. — Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.



d. Nach Moride*). Freies Jod löst sich in Benzol mit rother 21
Farbe; dieselbe ist um so dunkler, je grösser die Menge des gelösten Jods; der Luft ausgesetzt, verflüchtigt sich das Jod, und die Lösung entfärbt sich. Vermischt man daher eine ein Jodalkalimetall enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen rother rauchender Salpetersäure und schüttelt dann mit 2 bis 3 Grm. Benzol, so steigt nach starkem Umschütteln das Benzol auf die Oberfläche und zeigt eine prachtvolle Färbung. Zum Behufe quantitativer Bestimmung des Jods wäscht man das jodhaltige Benzol mit Wasser, fügt tropfenweise und unter Umschütteln schweflige Säure zu bis zur Entfärbung, dann salpetersaures Silberoxyd, digerirt die Fällung mit Salpetersäure, wäscht das Jodsilber mit Alkohol und bestimmt es wie gewöhnlich. Chlor färbt das Benzol nicht und bleibt in dem Wasser gelöst, das zum Waschen des Benzols dient. Man fällt es durch Silberlösung.

e. Auch mit Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) lässt sich das 22
Jod von Chlor trennen. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder auch von rother rauchender Salpetersäure, fügt 4 bis 5 Grm. Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt tüchtig und trennt den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff durch vorsichtiges Decantiren von der das Chlor (und Brom) enthaltenden Flüssigkeit. Nachdem jener in gleicher Weise gewaschen worden ist, fügt man tropfenweise und unter Umschütteln verdünntes (nicht titrirtes) Chlorwasser zu, bis eben die Färbung verschwunden und somit alles Jod in JCl_3 verwandelt ist. Man trennt die Lösung von dem Schwefelkohlenstoff, fügt Jodkaliumlösung in genügendem Ueberschuss zu und bestimmt das frei werdende Jod nach §. 146. 1. oder 3.

6 Thle. des so gefundenen entsprechen 1 Thl. ursprünglich vorhandenen Jods. — Will man das Abgiessen von Schwefelkohlenstoff und das Auswaschen desselben vermeiden, so bringe man die mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzte Flüssigkeit in einen nicht zu weiten Messcylinder, notire das Volumen der Lösung des Fünffach-Chlorjods (nach Abzug des Schwefelkohlenstoffs) und operire alsdann mit einem mit der Pipette herausgenommenen Theile nach Angabe. Die Resultate, welche ich so erhielt, waren befriedigend. Die Methode empfiehlt sich namentlich zur Bestimmung kleinerer Jodmengen.

f. Man fügt zu der Lösung, welche Chlormetall und Jodmetall enthält, $^1/_2$ CC. titrirter Jodstärkelösung (139) und lässt titrirte Zehntel-Silberlösung (S. 230) unter Umrühren eintropfen, bis die Jodstärke entfärbt ist. Die angewandte Silberlösung entspricht (wenn man die besonders zu bestimmende kleine Menge abzieht, die zur Entfärbung des $^1/_2$ CC. Jodstärkelösung an und für sich erforderlich ist) genau dem Gehalte an Jod, denn die Jodstärke entfärbt sich vor der Fällung des Chlors. — Um nun auch das Chlor zu bestimmen, setzt man aufs Neue Silberlösung 23

*) Compt. rend. 35. 789. — Journ. f. prakt. Chem. 58. 317.

zu bis zum geringen Ueberschuss, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate den vorhandenen Silberüberschuss mit Jodstärke (139). Zieht man die dem $^1/_2$ CC. Jodstärke und dem vorhandenen Jod entsprechende, sowie die noch überschüssige Menge der Silberlösung von der im Ganzen zugesetzten ab, so ergiebt sich die dem Chlor entsprechende. Die Bestimmung zeichnet sich durch rasche Ausführung und genaue Resultate aus (Pisani*). Vergleiche auch analytische Belege Nro. 92.

3. Chlor, Brom und Jod von einander**).

a. Man bestimmt in einer Portion durch Fällen mit Silberlösung 226
alle drei zusammen, eine zweite fällt man zum Behufe der Jodbestimmung mit Chlorpalladium in möglichst geringem Ueberschuss. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit befreit man erst durch Schwefelwasserstoff von Palladium, dann durch schwefelsaures Eisenoxyd von Schwefelwasserstoff, fällt Chlor + Brom gemeinschaftlich, ganz oder fractionirt, durch Silberlösung und bestimmt das Brom nach §. 169. 1.

Bei grossen Chlor- und kleinen Brommengen kann man das Jod auch durch salpetersaures Palladiumoxydul fällen (denn in dem Falle kann man sicher sein, dass kein Palladiumbromür mit niederfällt) und mit dem Filtrate verfahren wie in a.

Diese Methoden liefern genaue Resultate, lassen sich aber nur anwenden, wenn die Menge des anwesenden Jodmetalls schon etwas bedeutender ist.

b. Man entfernt das Jod aus der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff 227
oder Chloroform wie in (224), wendet aber, um sicher zu sein, dass kein Brom in Freiheit gesetzt wird, nach der Angabe von Grange***), salpetersäurefreie Untersalpetersäure†) an. In der vom Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit bestimmt man Chlor und Brom nach §. 169. 1. in jenem aber das Jod nach (224). Diese Methode empfiehlt sich namentlich zur Abscheidung kleiner Jodmengen und ergänzt also in dieser Beziehung die in (226) angeführte aufs Beste.

c. Man bestimmt in einer Portion das Chlor, Brom und Jod zu- 228
sammen, indem man sie mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. In dem gewogenen Niederschlage bestimmt man die Silbermenge nach (216). Statt dessen kann man auch eine bekannte Menge Silberlösung in geringem Ueberschuss zusetzen und nach dem Abfiltriren den kleinen Ueberschuss mit Jodstärke bestimmen (218). —

---

*) Compt. rend. 44. 352. — Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

**) Die kürzlich von Fr. Field (Chem. Gaz. 1857. Nr. 357. — Dingl. polyt. Journ. 146. 136) angegebene Methode zur Trennung des Chlors, Jods und Broms beruht auf einer falschen Grundlage, indem sich Jodsilber in Jodkaliumlösung und Bromsilber in Bromkaliumlösung merklich genug löst, um grosse Fehler herbeizuführen.

***) Compt. rend. 33. 627. — Journ. f. prakt. Chem. 55. 167.

†) Durch stärkeres Glühen von bereits schwach geglühtem salpetersauren Bleioxyd zu erhalten.

d. Nach Moride
Farbe; dieselbe ist un
Jods; der Luft ausge
entfärbt sich. Vermis
Flüssigkeit mit einig
schüttelt dann mit 2
teln das Benzol auf
Zum Behufe quanti
haltige Benzol mit
schweflige Säure z
digerirt die Fällu
und bestimmt es
in dem Wasser g
es durch Silberl

e. Auch
Jod von Chlor
einer Auflösun
rother rauche
hinzu, schütte
stoff durch v
haltenden F
worden ist,
nicht titrir
nd somit
on dem S
huss zu
6 Th
en Jo
Ausw
bis
scyli
h A
ler
e
t

der Körper). [S. 1

nach dem sogleich zu be-
berechnet die dem gefundenen
nicht ersteres von dem Jod-
enthaltenen bekannten Silber-
des Chlor- und Bromsilbers einer-
andererseits, d. h. die zur Berech-
Anhaltspunkte (216).

des Jods neben Brommetallen betrifft, so fan-
wenn eine etwas Jodmetall enthaltende
Wasser 1 Thl. Bromkalium oder mehr enthält,
Einfach-Bromjod (JBr) entsteht, enthält sie
so bilden sich neben JBr höhere Bromstufen in
Verhältnissen. Steigert man aber die Verdünnung bis
dass ungefähr 13000 Thle. Wasser auf 1 Thl. Bromme-
sind, so bildet sich nur Fünffach-Bromjod (JBr_5). War
Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst, so giebt sich der Uebergang in
JBr nur durch einen Uebergang des Violetten in die gelbbraune Färbung
des Zirkons zu erkennen, während der des Jods in JBr_5 sich durch den
Uebergang des Violetten in Weiss auszeichnet.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse prüft man zunächst die
zu untersuchende Flüssigkeit, ob bei ihr — wenn man sie mit Schwefel-
kohlenstoff und allmählich zugesetztem Chlorwasser behandelt — jener
scharfe Uebergang von Violett in Weiss erfolgt. Ist dies nicht der
Fall, so verdünnt man sie, bis der Zweck erreicht ist, vermehrt der
Sicherheit wegen den Wasserzusatz noch um die Hälfte und operirt als-
dann nach §. 145. I. d α oder β. — Die so von A. und F. Dupré ge-
wonnenen Resultate lassen Nichts zu wünschen übrig. — Auch diese
Methode eignet sich hauptsächlich zur Bestimmung kleiner Jodmengen.

229 d. Man verfährt im Allgemeinen wie in c., bestimmt aber das Jod
nach der in (225) angeführten Methode von Pisani. Diese Methode
ist ebenfalls sehr zu empfehlen. Die Anwesenheit von Brommetall beein-
trächtigt die Genauigkeit der Jodbestimmung nicht (Analytische Belege,
Nro. [illegible]).

4. Analyse chlorhaltigen Jods.

230 a. Man löst eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kal-
ter verdünnter Salpetersäure, fällt mit Silberlösung, digerirt die Fällung zur
Entfernung des mitgefällten Bromsilbers mit Salpetersäure und bestimmt alsdann das Gewicht des
Silberjodids. Die Berechnung des Jods und Chlors geschieht
nach den folgenden Formeln, worin A die angewandte Jodmenge, x das darin
enthaltene Chlor und B das gefundene Chlor-

und

$$\frac{Ag + J}{J} x + \frac{Ag + Cl}{Cl} y = B.$$

Da aber

$$\frac{Ag + J}{J} = 1{,}851$$

und

$$\frac{Ag + Cl}{Cl} = 4{,}045,$$

so erhält man

$$y = \frac{B - 1{,}851\ A}{2{,}194}.$$

b. Befindet sich freies Chlor und freies Jod in Lösung, so bestimmt man in einer Portion, nach Erwärmen mit schwefliger Säure, das Jod als Jodpalladium (§. 145. I. b.), eine zweite behandelt man nach §. 146. 1. Zieht man von dem scheinbaren Jodgehalte, den die letzte Bestimmung ergab, den aus dem Palladium berechneten wirklichen ab, so erhält man als Differenz die dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Jod. 231

5. Analyse chlorhaltigen Broms.

a. Man verfährt genau wie in (230). Das Brom ist in einem Glaskügelchen abzuwägen. Ist A gleich dem geprüften Brom, B gleich dem Brom-Chlorsilber, x gleich dem in A enthaltenen Brom und y gleich dem darin enthaltenen Chlor, so erhält man folgende Gleichungen zur Berechnung: 232

$$x + y = A$$

und

$$y = \frac{B - 2{,}35\ A}{1{,}695}.$$

b. Man bringt das abgewogene wasserfreie Brom mit überschüssiger Jodkaliumlösung zusammen und bestimmt nach §. 146. 1. das abgeschiedene Jod. 233

Aus diesen Daten findet man durch folgende Gleichungen die Mengen des Broms und Chlors.

A sei das abgewogene Brom, j das gefundene Jod, y das in A enthaltene Chlor, x das darin enthaltene Brom:

$$x + y = A$$

$$y = \frac{j - 1{,}5866\ A}{1{,}991}.$$

Bunsen, von welchem die in 4. und 5. angegebenen Methoden herrühren, hat ihre Genauigkeit durch Belege erwiesen*).

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 274. 276.

5. Cyan von Chlor, Brom, Jod.

a. Man fällt die gemeinschaftliche Lösung mit Silbersolution, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und trocknet ihn so lange im Wasserbade, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt; alsdann bestimmt man die Quantität des darin enthaltenen Cyans nach der Methode der organischen Elementaranalyse. Das Chlor, Brom oder Jod ergiebt sich aus der Differenz. 234

b. Man fällt mit Silberlösung wie in a., trocknet bei 100° C., wägt, erhitzt den Silberniederschlag, oder einen aliquoten Theil desselben, im Porzellantiegel unter vorsichtigem Hin- und Herbewegen bis zum vollständigen Schmelzen, reducirt denselben dann nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch Zink, filtrirt die Lösung vom metallischen Silber und Paracyansilber ab und bestimmt darin das Chlor, Jod oder Brom nach gewöhnlicher Art durch Silberlösung. Neubauer und Kerner*) erhielten in dieser Weise sehr genaue Resultate. 235

c. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt den Niederschlag im Ganzen, in einer zweiten ermittelt man das Cyan volumetrisch (§. 147. I. b. oder c.). 236

7. Ferro- oder Ferridcyan von Chlorwasserstoff. — Soll etwa Ferrocyan- oder Ferridcyankalium, denen ein Chloralkalimetall beigemischt ist, analysirt werden, so bestimmt man in einer Portion das Ferro- oder Ferridcyan nach §. 147. III. eine zweite säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit Silberlösung, wäscht den Niederschlag aus, schmelzt ihn mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, zieht die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt darin das Chlor nach §. 141. 237

8. Schwefelwasserstoff von Chlorwasserstoff. — Trennt man beide, wie dies früher oft vorgeschlagen wurde, durch ein Metallsalz, so erhält man leicht falsche Resultate, weil sich mit dem Schwefelmetall Chlormetall niederschlagen kann. Man fällt daher beide als Silberverbindungen und bestimmt in einer abgewogenen Menge des bei 100° C. getrockneten Niederschlages den Schwefel; wenn man es – wie dies gewöhnlich der Fall sein wird — nicht vorzieht, in einer Portion der Lösung den Schwefelwasserstoff nach §. 148, in einer anderen Schwefel + Chlor in Form der Silberverbindungen zu bestimmen. — Soll Schwefelwasserstoff aus einer sauren Lösung weggeschafft werden, damit in derselben ein Gehalt an Chlor durch Silber direct bestimmbar wird, so setzt man, nach H. Rose, am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu, wodurch nur Schwefel abgeschieden wird, den man, wenn er sich abgesetzt hat, abfiltrirt. 238

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 344.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

I. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten.

§. 170.

a. Enthält eine Flüssigkeit Salpetersäure oder Chlorsäure neben 239
einer anderen freien Säure und ist dieselbe frei von Basen, so kann man in einer Portion die Gesammtmenge freier Säure acidimetrisch (s. specieller Theil), dann in einer zweiten die andere Säure bestimmen, und aus der Differenz die Menge der Salpetersäure oder Chlorsäure berechnen.

b. Hat man mit Salzgemengen zu thun, so bestimmt man in einer 240
Portion die Salpetersäure oder Chlorsäure volumetrisch (§. 149. II. a. und §. 150), oder auch, was die Salpetersäure betrifft, mittelst arseniger Säure (§. 149. II. b.), in einer zweiten die andere Säure. Dass hierbei stets überlegt werden muss, ob keine Substanzen zugegen sind, welche die Anwendung der genannten Methoden unsicher machen, bedarf kaum der Erwähnung.

c. Von denjenigen Chlormetallen, deren entsprechende dreibasisch 241
phosphorsaure Salze unlöslich sind, lassen sich chlorsaure und salpetersaure Salze auch auf die Art trennen, dass man die Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem und wohl ausgewaschenem dreibasisch phosphorsauren Silberoxyd digerirt und kocht. Es setzen sich hierdurch die Chlormetalle in der Art um, dass Chlorsilber und phosphorsaures Salz entstehen, welche sich mit dem überschüssigen phosphorsauren Silberoxyd abscheiden, während die chlorsauren und salpetersauren Salze gelöst bleiben (Chenevix, Lassaigne *).

d. Hat man ein chlorsaures Alkali neben einem Chlormetall, so kann 242
man auch einen Theil der ungeglühten, sodann einen anderen der vorsichtig geglühten Verbindung in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällen und aus der Differenz der Chlorsilbermengen die Quantität der Chlorsäure berechnen.

II. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von einander.

Eine Methode zur Trennung der Salpetersäure von der Chlorsäure 243
ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man wird sich daher betreffendenfalls damit begnügen müssen, in einer Portion beide Säuren zusammen

*) Journ. de pharmac. 16. 289. — Pharm. Centralbl. 1850. 121.

zu bestimmen, was am besten nach §. 149. II. a. α. zu bewerkstelligen sein wird, aber auch nach §. 149. II. b. ausgeführt werden kann. In einer zweiten Portion bestimmt man alsdann die Chlorsäure, indem man mit überschüssigem kohlensauren Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur vollständigen Umwandlung des chlorsauren Salzes in Chlormetall schmelzt und darin schliesslich den Chlorgehalt bestimmt. 1 Aeq. daraus erhaltenes Chlorsilber entspricht, vorausgesetzt, dass kein Chlormetall von Anfang an vorhanden war, einem Aequivalent Chlorsäure.

Sechster Abschnitt.

Die organische Elementaranalyse.

§. 171.

Die organischen Verbindungen enthalten, wie bekannt, von der ziemlich bedeutenden Zahl der überhaupt vorkommenden Elemente verhältnissmässig nur wenige. — Eine kleine Anzahl derselben enthält nur zwei:

C u. H;

die grössere Menge drei: in der Regel

C , H u. O;

die meisten der übrigen vier: meistens

C , H , O u. N;

eine kleine Anzahl fünf:

C , H , O , N u. S;

und einige wenige sechs (?):

C , H , O , N , S. u. P (?).

Diese Sätze sind gültig für alle organischen Verbindungen, denen man bis jetzt in der Natur begegnet ist. Durch Kunst lassen sich jedoch welche darstellen, die ausser den genannten Elementen noch andere enthalten; — so kennen wir viele, die Chlor, Jod oder Brom; andere, die Arsenik, Antimon, Zinn, Zink, Platin, Eisen, Kobalt etc. in ihrer Grundmischung enthalten, und es ist nicht vorauszusehen, welche von den übrigen Elementen in ähnlicher Weise fähig sind, entferntere Bestandtheile organischer Verbindungen (Bestandtheile organischer Radicale) zu werden.

Mit diesen Verbindungen dürfen die nicht verwechselt werden, in denen organische Säuren mit unorganischen Basen oder organische Basen mit unorganischen Säuren zu Salzen oder salzartigen Verbindungen vereinigt sind, z. B. weinsteinsaures Bleioxyd, kieselsaures Aethyloxyd, borsaures Morphin etc.; denn dass in solchen alle und jede Elemente vorkommen können, liegt auf der Hand. —

Bei der Analyse einer organischen Verbindung kann man entweder ihre quantitative Zerlegung in etwaige nähere Bestandtheile im Auge haben, so eines Gummiharzes in Harz, Gummi und ätherisches Oel, — oder man kann sich die Gewichtsbestimmung der entferntesten Bestandtheile (der Elemente) der Substanz zum Vorwurfe machen. — Analysen ersterer Art vollbringt man nach Methoden, die denen, welche wir zur Zerlegung unorganischer Substanzen zu Hülfe nehmen, ganz ähnlich sind, das heisst, man sucht die einzelnen Bestandtheile entweder geradezu, oder nachdem man sie in geeignete Verbindungen übergeführt hat, durch Lösungsmittel, durch Verflüchtigung des einen, oder auf sonstige Weise zu trennen. Diese Art der organischen Analyse, bei der die Methoden fast ebenso mannigfaltig sein müssen, als die Fälle, auf die man sie anwendet, besprechen wir im Folgenden nicht, sondern wir wenden uns sogleich zu der zweiten Art der Analyse, die zur Unterscheidung von der anderen genannt wird: organische Elementaranalyse.

Dieselbe beschäftigt sich dem Gesagten gemäss mit der Gewichtsbestimmung der in organischen Substanzen enthaltenen Elemente. Sie erreicht ihre Aufgabe, indem sie uns lehrt, die zu bestimmenden Elemente in — ihrer Zusammensetzung nach — bekannte Verbindungen überzuführen, diese von einander zu trennen und aus dem gefundenen Gewichte oder Volumen der einzelnen auf die Menge der betreffenden Bestandtheile zurückzuschliessen. Sie befolgt demnach kein anderes Princip als dasjenige, welches auch den meisten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der unorganischen Verbindungen zu Grunde liegt.

Da es bei den meisten organischen Substanzen nicht schwierig ist, dieselben vollständig in bestimmt charakterisirte, leicht von einander zu trennende, und sichere Gewichtsbestimmung zulassende Zersetzungsproducte zu verwandeln, so ist die organische Elementaranalyse in der Regel eine der leichteren Aufgaben der analytischen Chemie, — und da bei der geringen Anzahl der die organischen Körper constituirenden Elemente die Zersetzungsproducte, mit denen man zu thun hat, stets dieselben sind, so ist die Ausführung der Analyse immer eine sehr ähnliche, und wenige Methoden reichen für alle Fälle aus. — Diesem letzteren Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die organische Elementaranalyse die Stufe der Vollkommenheit, auf der wir sie jetzt sehen, so schnell erreicht hat; denn indem viele Chemiker sich mit Prüfung und Verbesserung weniger Methoden beschäftigten, konnte es nicht fehlen, dass die Sache im Ganzen und Einzelnen mit vollkommenster Genauigkeit ermittelt wurde.

Bei der organischen Elementaranalyse kann man entweder bloss den Zweck haben, die relative Anzahl der constituirenden Elemente kennen zu lernen — so analysirt man z. B. Holzarten, um ihren Werth als Brennmaterial, Fette, um ihren Werth als Leuchtmaterial kennen zu lernen —, oder man will nicht nur die relative Anzahl der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge kennen lernen, man will wissen, wieviel Aequi-

valente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. Den letzteren Zweck sucht man bei wissenschaftlichen Untersuchungen stets zu erstreben; dass man aber bis jetzt denselben noch nicht in allen Fällen zu erreichen im Stande ist, werden wir unten sehen. — Beide Zwecke lassen sich nicht wohl durch eine Operation erreichen, sondern die Erstrebung eines jeden erheischt in der Regel einen besonderen Versuch.

Den Inbegriff der Methoden, welche uns die Kenntniss des relativen Verhältnisses der constituirenden Elemente verschaffen, kann man organische Elementaranalyse im engeren Sinne nennen, die Gesammtheit der anderen: Aequivalentbestimmung der organischen Körper.

Das Gelingen einer organischen Elementaranalyse ist von zwei Umständen abhängig: erstens von der Methode, zweitens von ihrer Ausführung. Diese erfordert Geduld, Umsicht und Geschick; wer damit nur einigermaassen begabt ist, wird sie in kurzer Zeit erlernen. Die Wahl der Methode hingegen ist bedingt durch die Kenntniss der Bestandtheile der Substanz, sie erleidet je nach den Eigenschaften und dem Aggregatzustande derselben gewisse Modificationen. Ehe wir demnach zur Besprechung der in den verschiedenen Fällen anzuwendenden Methoden übergehen können, müssen wir zuerst die Mittel kennen lernen, organische Substanzen auf die Art ihrer Bestandtheile zu prüfen.

I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen auf die darin enthaltenen Elemente.

§. 172.

Es ist, um die richtige Wahl des analytischen Verfahrens treffen zu können, nicht nothwendig, dass man alle Elemente einer organischen Verbindung kennt, indem die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs z. B. kein Verfahren in irgend einer Weise ändert; über etwaigen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, Brom etc., sowie über Gegenwart und Natur von Metallen hingegen muss man unter allen Umständen volle Gewissheit haben. Man verschafft sich dieselbe in folgender Weise.

1. *Prüfung auf Stickstoff.*

Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder starken Erhitzen den bekannten Geruch gesengter

Haare oder Federn. Ist derselbe deutlich und unverkennbar, so ist jede weitere Prüfung überflüssig, im anderen Falle nimmt man zu einem der folgenden Versuche seine Zuflucht.

a. Man mischt die Substanz mit gepulvertem Kalihydrat oder mit Natronkalk (§. 66. 5.) und erhitzt die Mischung in einem Proberöhrchen. Im Falle die Substanz Stickstoff enthält, entweicht Ammoniak, durch Geruch, Reaction und Nebelbildung mit flüchtigen Säuren leicht zu erkennen. Sollte man durch diese Reactionen nicht völlige Gewissheit erlangen können, so wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man eine etwas grössere Menge der Substanz in einem kurzen Rohre mit einem Ueberschuss von Natronkalk erhitzt, die Verbrennungsproducte in verdünnte Salzsäure leitet, diese im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnimmt und die Lösung mit Platinchlorid und Alkohol versetzt. Entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so war die Substanz stickstofffrei.

b. Lassaigne hat ein anderes Mittel vorgeschlagen, welches sich darauf gründet, dass, wenn man Kalium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht. Das Verfahren führt man am besten folgendermaassen aus.

Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen allen Kaliums mit wenig Wasser (Vorsicht hierbei), versetzt die filtrirte Lösung mit zwei Tropfen einer etwas Oxyd enthaltenden Eisenvitriollösung, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue oder blaugrüne Färbung oder ein solcher Niederschlag giebt den Stickstoffgehalt zu erkennen.

Beide Methoden sind empfindlich. Die erste ist die gewöhnlichere und genügt fast in allen Fällen.

c. In denjenigen organischen Substanzen, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich der Stickstoffgehalt nach den in a und b angegebenen Methoden nicht nachweisen, wohl aber dadurch leicht erkennen, dass diese Substanzen, in einer Röhre erhitzt, rothe, saure, Jodamylumpapier bläuende Dämpfe ausgeben.

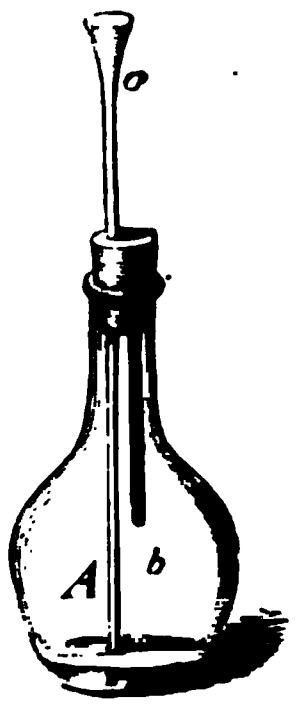
2. *Prüfung auf Schwefel.*

a. Feste Substanzen schmelzt man mit etwa 12 Thln. reinem Kalihydrat und 6 Thln. Salpeter, oder man mengt sie innig mit etwas reiner Soda und Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmählich ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft die Lösung, nach vorhergegangenem Ansäuern mit Salzsäure, mit Baryt.

b. Flüssigkeiten behandelt man mit rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung wie *in a.*

c. Da die in a. und b. angegebenen Methoden nur über die Anwesenheit des Schwefels im Allgemeinen belehren, ohne Aufschluss darüber zu geben, in welchem Zustande derselbe vorhanden ist, so führe ich nachstehend noch einige Methoden an, welche nur den Schwefel erkennen lassen, welcher in nicht oxydirtem Zustande in organischen Verbindungen enthalten ist.

Fig. 81.



Man kocht die Substanz mit starker Kalilauge und verdampft sie damit bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit ein wenig Wasser auf, bringt die Lösung in den kleinen Kolben *A*, Fig. 81, giesst durch die Trichterröhre *c* langsam verdünnte Schwefelsäure ein und beobachtet, ob der Papierstreifen *b*, welcher mit Bleizuckerlösung getränkt und dann mit ein Paar Tropfen kohlensauren Ammons betupft ist, sich bräunt. Dass bei der beschriebenen Anordnung des Apparates der Kork den Kolben nicht luftdicht schliessen dürfe, braucht kaum erwähnt zu werden.

Anstatt auf die beschriebene Weise kann man das entstandene Schwefelkalium auch mittelst eines blanken Silberbleches, mittelst Nitroprussidnatriums oder in der Art entdecken, dass man die verdünnte Lösung mit Salzsäure eben ansäuert und dann einige Tropfen einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium zufügt. (Siehe meine Anleit. zur qualit. Analyse, bei Schwefelwasserstoff.)

3. *Prüfung auf Phosphor.*

Man verfährt wie bei Schwefel unter a. und b. und prüft die erhaltene Lösung auf Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia, mit Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron, oder mittelst molybdänsauren Ammons (vergl. qualit. Analyse). Hat man nach b. verfahren, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure grösstentheils durch Verdampfen.

4. *Prüfung auf unorganische Substanzen.*

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf einem Platinblech und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinblechs, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. — Die Natur des Rückstandes erforscht man nach den gewöhnlichen Methoden. — Dass auf diese Weise flüchtige Metalle in flüchtigen organischen Verbindungen, z. B. Arsen im Kakodyl, nicht entdeckt werden können, versteht sich von selbst.

Die Vorprüfungen sollten niemals unterlassen werden, indem man sonst die gröbsten Irrthümer machen kann. Man denke z. B. an das Taurin, für welches man früher die Formel $C_4NH_7O_{10}$ aufgestellt und

in dem man später einen so bedeutenden Schwefelgehalt gefunden hat. Vorprüfungen organischer Körper auf Chlor, Brom und Jod sind in der Regel nicht nöthig, weil sie in von der Natur gebotenen Körpern nicht vorkommen, und weil man bei durch Einwirkung der Salzbilder künstlich erzeugten organischen Verbindungen von ihrer Gegenwart meistens auch ohne weitere Prüfung überzeugt sein kann. Will man sich übrigens durch eine qualitative Untersuchung vergewissern, so muss man dieselben Methoden befolgen, die wir bei der quantitativen Bestimmung beschreiben werden.

II. Quantitative Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Elemente.

Es ist nicht mein Zweck, eine Geschichte der Entwickelung und Ausbildung der organischen Elementaranalyse zu geben; ich unterlasse es daher, sämmtliche in Vorschlag gebrachte Methoden anzuführen, und hebe nur die heraus, die als die vorzüglichsten zu bezeichnen sind. Ich werde dabei die leichter ausführbaren Methoden, an welchen die Elementaranalyse erlernt zu werden pflegt, ganz speciell, die anderen etwas kürzer behandeln, weil Jeder, der letztere auszuführen unternimmt, mit den allgemeinen Manipulationen der Elementaranalyse nothwendigerweise schon vertraut sein muss.

Da die Genauigkeit der Resultate von einer zweckmässigen Zurüstung des Apparates ebenso abhängig ist, als von der Ausführung selbst, so mache ich besonders darauf aufmerksam, dass auf beide Theile gleiche Sorgfalt verwendet werden muss, sowie, dass man von den angegebenen Regeln nicht ohne Nachtheil abweichen wird, indem dieselben die Früchte langer Erfahrung und unzähliger Versuche sind.

A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff allein, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

§. 173.

Das Princip des für diese Stoffe anzuwendenden, in seiner jetzigen Form zuerst von Liebig aufgestellten Verfahrens ist ein höchst einfaches. Man verbrennt die Substanz zu Kohlensäure und Wasser, trennt diese Producte, bestimmt sie ihrem Gewichte nach und berechnet aus der Kohlensäure den Kohlenstoff, aus dem Wasser den Wasserstoff der

Substanz. Ist die Summe des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs gleich dem Gewichte der verbrannten Substanz, so enthielt diese keinen Sauerstoff; ist sie geringer, so drückt die Differenz die Menge des letzteren aus*).

Das Verbrennen geschieht entweder durch Glühen der organischen Substanzen mit sauerstoffreichen Körpern, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben (Kupferoxyd, chromsaures Bleioxyd etc.), oder es geschieht geradezu durch Sauerstoffgas, oder es geschieht endlich auf Kosten von gebundenem und freiem Sauerstoff zugleich. —

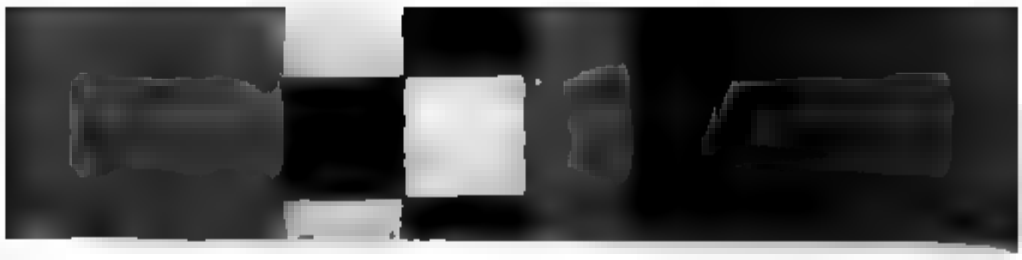
---

*) Der einzige Versuch, den Sauerstoffgehalt organischer Körper direct zu bestimmen, ist von Baumhauer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 228) gemacht worden. Die zu untersuchende organische Substanz wird wie gewöhnlich mit Kupferoxyd gemengt in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt. Die Kohlensäure und das Wasser werden wie üblich aufgefangen. Die zwei Enden des Apparates stehen mit genau getheilten Glasröhren in Verbindung, deren eine (und zwar die hinter der Röhre befindliche) mit Sauerstoffgas gefüllt ist. Nach geschehener Verbrennung wird dieser Sauerstoff über das glühende Kupferoxyd und das reducirte Kupfer geleitet und hierdurch letzteres wieder oxydirt. Ist der Apparat abgekühlt, so wird, wie dies auch vor der Anstellung der Analyse geschah, der Gasgehalt in den zwei getheilten Röhren abgelesen und dann erst das Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers bestimmt. Nach Anbringung der Correctionen für den Barometer- und Thermometerstand wird das Volumen des Gases, welches nach der Verbrennung in den beiden Röhren enthalten ist, von dem vor der Verbrennung darin enthaltenen abgezogen; die Differenz ist die Menge Sauerstoff, die durch das reducirte Kupfer wieder aufgenommen wurde. Zieht man diese Menge ab von derjenigen, welche in der gewogenen Kohlensäure und dem gewogenen Wasser enthalten ist, so erhält man als Rest den Sauerstoffgehalt der verbrannten Substanz. Da der ganze Gasgehalt des Apparates nicht genau bekannt sein kann, so können auch die Resultate nur dann genau ausfallen, wenn Druck und Temperatur zu Anfang und zu Ende des Versuches nahezu gleich sind; auch darf sich das Volumen der Röhre nicht verändert haben. Die Resultate, welche Baumhauer bei Analysen von Oxalsäure und von oxalsaurem Bleioxyd erhielt, sind sehr befriedigend, wie folgende Belege darthun:

0,9895 Grm. Oxalsäure gaben 0,969 Kohlensäure und 0,203 Wasser. Das corrigirte Gasvolumen des gesammten Apparates war vor der Verbrennung 485,90 Cubikcentimeter, und nach der Verbrennung 360,33 CC. Berechnet man hieraus die procentische Zusammensetzung der Oxalsäure, so ergiebt sich:

	berechnet:		gefunden:
Kohlenstoff	12	26,66	26,71
Wasserstoff	1	2,23	2,28
Sauerstoff	32	71,11	71,32
	45	100,00	100,31

Bei der Analyse des oxalsauren Bleioxyds wurde 16,30 Proc. Sauerstoff gefunden, während die Berechnung 16,26 verlangt.



a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige (z. B. Zucker, Amylum, Weinsteinsäure, überhaupt bei weitem die meisten der hierher gehörigen Körper).

1. Liebig's Verfahren.

I. Apparat und Vorbereitungen zur Analyse.

§. 174.

Im Folgenden finden sich, um Anfängern die Sache zu erleichtern, alle Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, ehe man die Ausführung der Analyse beginnen kann.

1. Die Substanz. Sie muss möglichst fein zerrieben, vollkommen rein und vollkommen trocken sein. Das Trocknen derselben geschieht nach §. 26.

2. Ein Röhrchen zum Abwägen der Substanz. Ein kleines, 4 bis 5 Centimeter langes, etwa 1 Centimeter weites, vollkommen trockenes Glasröhrchen, dessen Gewicht man etwa auf 1 Centigramm genau kennen muss. Es wird bis zur Ausführung der Analyse am besten zu der Substanz in den Trockenapparat gelegt. Auf der Wage stellt man es zweckmässig in einen kleinen Fuss von Weissblech (Fig. 82).

Fig. 82.

3. Das Verbrennungsrohr. Man wählt eine etwa 90 Cm. lange Röhre von schwerschmelzbarem Glas (Kaliglas), welche ungefähr 12 bis 14 Mm. Durchmesser im Lichten hat und etwa 2 Mm. dick im Glase ist, erweicht sie in der Mitte vor der Glasbläserlampe, zieht sie in folgender Weise aus und zuletzt bei *b* (Fig. 83) von einander. Man lässt alsdann die feinen Spitzen in der Flamme sich et-

Fig. 83.

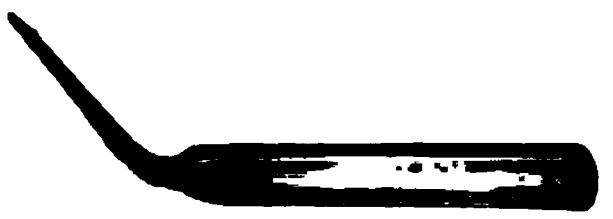
was verdicken, schmelzt zuletzt die scharfen Ränder bei *a* und *c* ein wenig rund und hat nunmehr zwei fertige Verbrennungsröhren. Man sehe darauf, dass der hintere Theil der Röhre so gestaltet sei, wie es Fig. 84,

*) Hinsichtlich der Fette, der wachsartigen Körper etc., die sich nicht pulvern lassen, siehe §. 150.

nicht aber so, wie es Fig. 85 zeigt, sowie dass die Oeffnung beim Umschmelzen der Ränder ganz rund bleibe. Das zur Analyse bestimmte

Fig. 84.

Fig. 85.



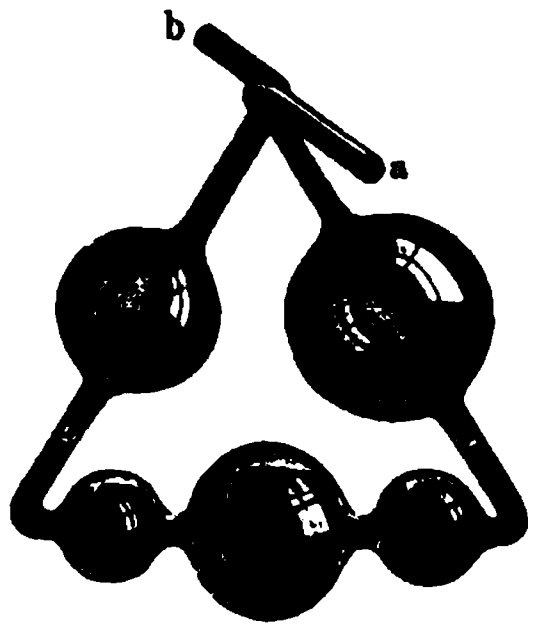
Verbrennungsrohr reinigt man mit einem an einem Draht befestigten Leinwand- oder Papierwischer und trocknet es alsdann vollständig. Das Trocknen geschieht entweder, indem man das vorn mit Papier zugedrehte Rohr längere Zeit auf die Platte eines Stubenofens oder ein Sandbad legt, und dann und wann die darin enthaltene Luft mittelst einer eingeschobenen Glasröhre aussaugt, oder (wenn es schnell beendigt sein soll) indem man das Verbrennungsrohr durch Hin- und Herfahren über einer Weingeistlampe seiner ganzen Länge nach erhitzt und fortwährend die heisse Luft mittelst der eingesteckten Glasröhre aussaugt (Fig. 86). Die ganz trockene Röhre verschliesst man luftdicht mit einem Kork und legt sie bis zum Gebrauch an einen warmen Ort.

Fig. 86.

Hat man keine hinlänglich schwer schmelzbaren Röhren, so ist man genöthigt, dieselben mit einem dünnen Kupferbleche zu umgeben und dieses mit einem Eisendraht zu umwinden.

4. Der Kaliapparat, ein jetzt überall im Handel zu beziehender, von Liebig erdachter Glasapparat von beistehender Form (Fig. 87). Derselbe wird mit einer klaren, von kohlensaurem Kali möglichst freien Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (§. 66. 8.) so weit gefüllt, als es die Schattirung der Figur anzeigt. Das Füllen geschieht in der Art, dass man das Röhrenende *a* des Apparates (ja nicht das andere) in ein mit der Kalilauge gefülltes Gefäss steckt und mit dem Munde mittelst eines Kautschukschlauches, am sichersten aber mit Hülfe eines Saugrohres an dem Röhrenende *b* saugt (Fig. 88 a. f. S.). Die beiden Röhrenenden trocknet

Fig. 87.



man alsdann mit gedrehten Papierstreifchen vollständig aus und wischt den Apparat aussen mit einem reinen Tuche trocken ab.

Fig. 88.

Fig. 89.

5. Die Chlorcalciumröhre, ein ebenfalls leicht im Handel zu habender Apparat, von vorstehender Form (Fig. 89). — Man füllt dieselbe also: zuerst verschliesst man das in die Kugel mündende Ende *a* der Röhre *ba* locker mit ein wenig Baumwolle und zwar in der Art, dass die Baumwolle etwa 1 Cm. in die enge Röhre hineinragt. Man vollbringt dies, indem man einen ganz lockeren Baumwollenpfropfen in die Mündung *c* steckt und alsdann bei *b* plötzlich und heftig saugt. — Man füllt alsdann die Kugel der Chlorcalciumröhre mit grösseren Stückchen Chlorcalcium (§. 66. 9. b.), die Röhre *cd* mit kleineren, mit grobem Pulver untermischten bis *e*, setzt einen lockeren Baumwollenpfropf auf und verschliesst die Röhre mit einem Kork, in den ein Stückchen Glasröhre gepasst ist, schneidet den nicht eingedrehten Theil des Korkes weg, übersiegelt denselben und schmelzt die Kante des Röhrchens *fg* (Fig. 90) bei *g* ein wenig rund. —

Fig. 90.

Fig. 91.

Zweckmässiger noch — wenigstens in den meisten Fällen (nicht bei Schwefel enthaltenden Substanzen) — wendet man die in Fig. 91 abgebildete Chlorcalciumröhre an, indem man bei dieser das zum grösseren Theil in der leeren Kugel *a* verdichtete Wasser nach dem Versuche ausgiessen und auf seine Reaction etc. prüfen kann. Sie bietet zugleich den Vortheil, dass man sie weit öfter ohne neue Füllung gebrauchen kann, als eine Röhre ohne leere Kugel.

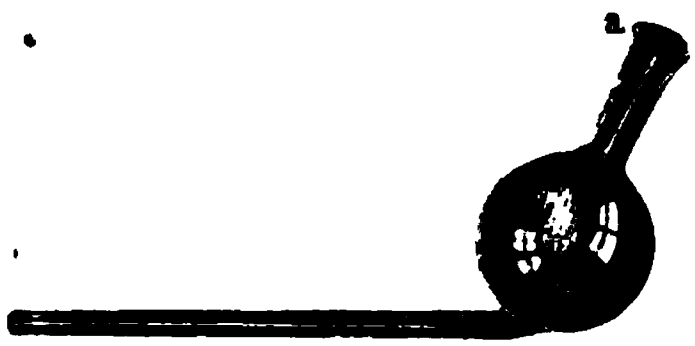
6. Ein Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Dasselbe sei so eng, dass es sich nur mit einiger Mühe einerseits über die Röhre *g* des Chlorcalciumrohres, andererseits über das Röhrenende *a* des Kaliapparates schieben lässt. Ein Umschnüren ist in dem Falle nicht nöthig. Wäre das Röhrchen etwas zu weit, so umbindet man es mit Fäden von gedrehter Seidenschnur. — Man ersieht, dass es zweckmässig ist, das Röhrchen *g* des Chlorcalciumrohres von derselben Weite zu nehmen, welche die Röhre *a* des Kaliapparates hat. Das Kautschukröhrchen wird *vor dem* Gebrauche im Wasserbade getrocknet.

7. Korkstopfen. Man nehme einen weichen, glatten, von sichtbaren Poren möglichst freien Korkstopfen, der sich in die Oeffnung des Verbrennungsrohres mit einiger Mühe höchstens zu einem Drittheil eindrehen lässt und dieselbe vollkommen schliesst, bohre mit Geduld und Sorgfalt mittelst einer feinen runden Feile ein ganz glattes und rundes Loch durch seine Achse, in welches das Röhrenende *ba* des Chlorcalciumrohres ganz genau passt, und trockene alsdann den Kork andauernd im Wasserbade. Es ist sehr zweckmässig, ausser dem zur Analyse zu verwendenden Kork einen zweiten in Reserve zu haben. — Anstatt der Korkstopfen empfiehlt Sonnenschein*) Stopfen von vulkanisirtem Kautschuk, aus durchbohrten Cylindern dargestellt, als dauerhaft, gut schliessend und nicht hygroskopisch. Ich kann darüber aus Erfahrung noch kein Urtheil abgeben.

8. Mischungsmörser. Eine Reibschale von Porzellan, mehr breit als hoch, mit Ausguss. Sie sei innen nicht glasirt, ohne Vertiefungen und Sprünge. Man reinigt sie vor dem Gebrauche durch Ausspülen mit Wasser, stellt sie zum Trocknen an einen warmen Ort und lässt sie daselbst bis zum Gebrauche stehen.

9. Ein Saugrohr. Am besten von folgender Form (Fig. 92). In die Mündung *a* wird ein durchbohrter Kork gedreht, in dessen Oeffnung die Röhre *b* des Kaliapparates passt. Statt dessen kann man sich auch recht gut eines Kautschukschlauches bedienen.

Fig. 92.



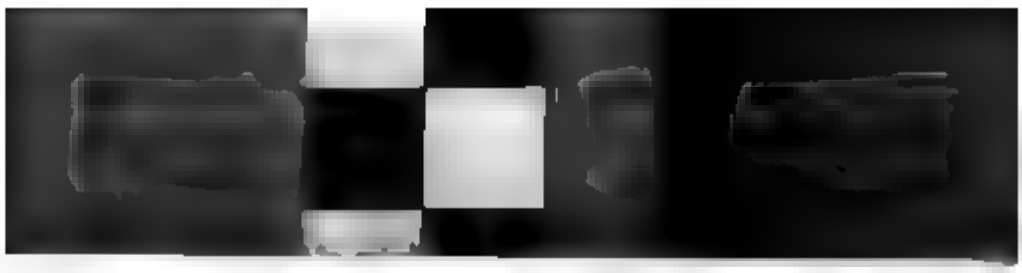
10. Eine an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Glasröhre, welche so weit ist, dass sie sich über den Schnabel des Verbrennungsrohres schieben lässt; dieselbe wird beim Gebrauch an ein Filtrirgestell (siehe Fig. 100) angelehnt.

11. Ein Bogen Glanzpapier; derselbe ist an den Kanten zu beschneiden.

12. Ein Liebig'scher Verbrennungsofen von Eisenblech mit einem einfachen und einem doppelten Schirm. Derselbe hat die Form eines langen, oben und hinten offenen Kastens und dient dazu, das Verbrennungsrohr mittelst glühender Holzkohlen zu erhitzen. — Fig. 93 zeigt denselben von oben gesehen. Er ist 50 bis 60 Cm. lang und 7 bis 8 Cm. tief; der Boden, welcher durch Ausschneiden von schmalen Streifen des Blechs in einen Rost verwandelt ist, hat eine Breite von etwa 7 Cm. Die Seitenwände sind etwas nach aussen geneigt, so dass ihre Entfernung von einander etwa

Fig. 93.

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 153.



12 Cm. beträgt. Zum Tragen des Verbrennungsrohres dienen aufrechtstehende Stücke von starkem Eisenblech, welche die Gestalt *D* der Fig. 94 besitzen und auf dem Boden des Ofens in Zwischenräumen von etwa 5 Cm. festgenietet sind. Die Höhe derselben correspondirt genau mit der runden Oeffnung in der Vorderseite des Ofens (Fig. 94 A). Diese Oeffnung sei so gross, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hindurchgeschoben werden kann. Von den beiden Schirmen hat der eine die Form der Fig. 95, der andere die der Fig. 94 A, wenn man sich an der oberen Kante derselben einen umgebogenen Rand denkt. Ihre Ausschnitte seien so weit, dass die Röhre mit Leichtigkeit hineingelegt werden kann. — Den Verbrennungsofen stellt man zweckmässig auf zwei auf einer festen Unterlage ruhende Backsteine und giebt ihm eine etwas nach vorn geneigte Lage, indem man zwischen die Unterlagen ein Holz schiebt (siehe Fig. 98). Die vorderen Rostöffnungen jedoch dürfen durch die Backsteine nicht verschlossen werden. Hat man gute Röhren, so bewirkt man die geneigte Lage des Ofens zweckmässiger, indem man ein Eisenstäbchen oder ein Ziegelstück zwischen den Ofen und den Backstein, auf dem er ruht, schiebt, in diesem Falle hat die Luft zu allen Rostöffnungen Zutritt; oder man stellt, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, den Ofen geradezu auf einen Dreifuss. — Legt man die Röhre in eine flach gewölbte Rinne von ganz dünnem Eisenblech, so wird sie sehr geschont *).

Fig. 94.

Fig. 95.

13. Kupferoxyd. Mit dem nach §. 66. 1. bereiteten Kupferoxyd füllt man einen etwa 100 CC. fassenden hessischen Tiegel fast voll, bedeckt ihn mit einem gehörig übergreifenden Deckel, erhitzt ihn zwischen ein Paar Kohlen zum ganz gelinden Glühen und sorgt, dass er bis zum Gebrauche gerade so weit abgekühlt ist, dass man ihn eben, aber kaum mit der Hand anfassen kann. —

14. Eine Luftpumpe mit Chlorcalciumrohr (siehe Fig. 97). Wegen der Ausführung der Analysen ohne diesen Apparat vergleiche §. 176. 177. 179. —

15. Heisser Sand. Derselbe wird entweder vom Sandbade genommen, oder er muss eigens zu diesem Behufe erhitzt werden. Seine

*) In neuerer Zeit wird in vielen Laboratorien das Glühen der Verbrennungsröhren nicht mit Holzkohlen, sondern mit Leuchtgas ausgeführt, und bereits sind sehr zahlreiche Vorrichtungen zu diesem Zwecke empfohlen worden, so von Baumhauer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 21), — Hofmann (ebendaselbst 90. 235), — Sonnenschein (Journ. f. prakt. Chem. 55. 478), — Magnus (Journ. f. prakt. Chem. 60. 32), — Lehmann (Polyt. Centralbl. 1857. 609), — Wetherill (Liebig-Kopp's Jahresb. 1855. 828), — Pebal (Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 24) u. A. — Bis sich durch den Gebrauch herausgestellt haben wird, welche Einrichtung die beste ist, begnüge ich mich, auf die Abhandlungen zu verweisen.

Temperatur sei höher als 100° C., aber nicht so hoch, dass ein hineingestecktes Papier gebräunt wird.

16. Eine Holzrinne zur Aufnahme des Sandes, siehe Fig. 97.

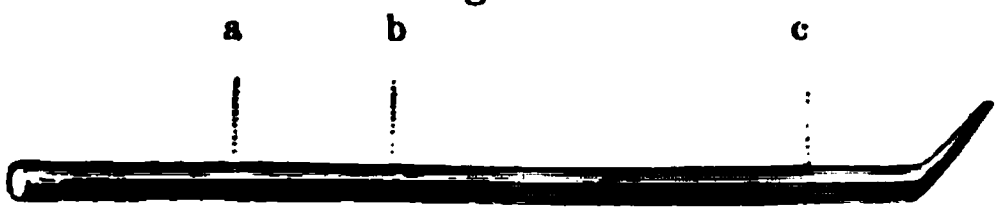
II. Ausführung der Analyse.

§. 175.

a. Man bestimmt zuerst das Gewicht des Kaliapparates, nachher das der Chlorcalciumröhre, bringt sodann von der Substanz etwa 0,350 bis 0,600 Grm. (bei sauerstoffreichen mehr, bei sauerstoffarmen weniger) in das nicht mehr warme Röhrchen, sorgt, dass an den Wänden des Röhrchens, wenigstens oben, keine Substanz hängt, und wägt dasselbe mit seinem Inhalte genau. Da man das Gewicht des leeren Röhrchens beiläufig kennt, so ist man sicher gestellt, dass man nicht zu viel oder zu wenig Substanz darin hat. Man verschliesst es mit einem glatten Korke, den man zweckmässig mit Stanniol überzieht.

b. Man breitet auf einem reinen Tisch den Bogen Glanzpapier aus und stellt den noch ziemlich warmen Mischungsmörser darauf. Man spült alsdann die noch warme Verbrennungsröhre wie auch die Reibschale mit ein wenig des noch warmen Kupferoxyds aus (das so gebrauchte Kupferoxyd wird zurückgelegt) und füllt nunmehr die Verbrennungsröhre bis an den Strich *b* (Fig. 96) mit Kupferoxyd an, und zwar direct aus dem Tiegel, indem man das Oxyd mit dem Rohre gleichsam

Fig. 96.

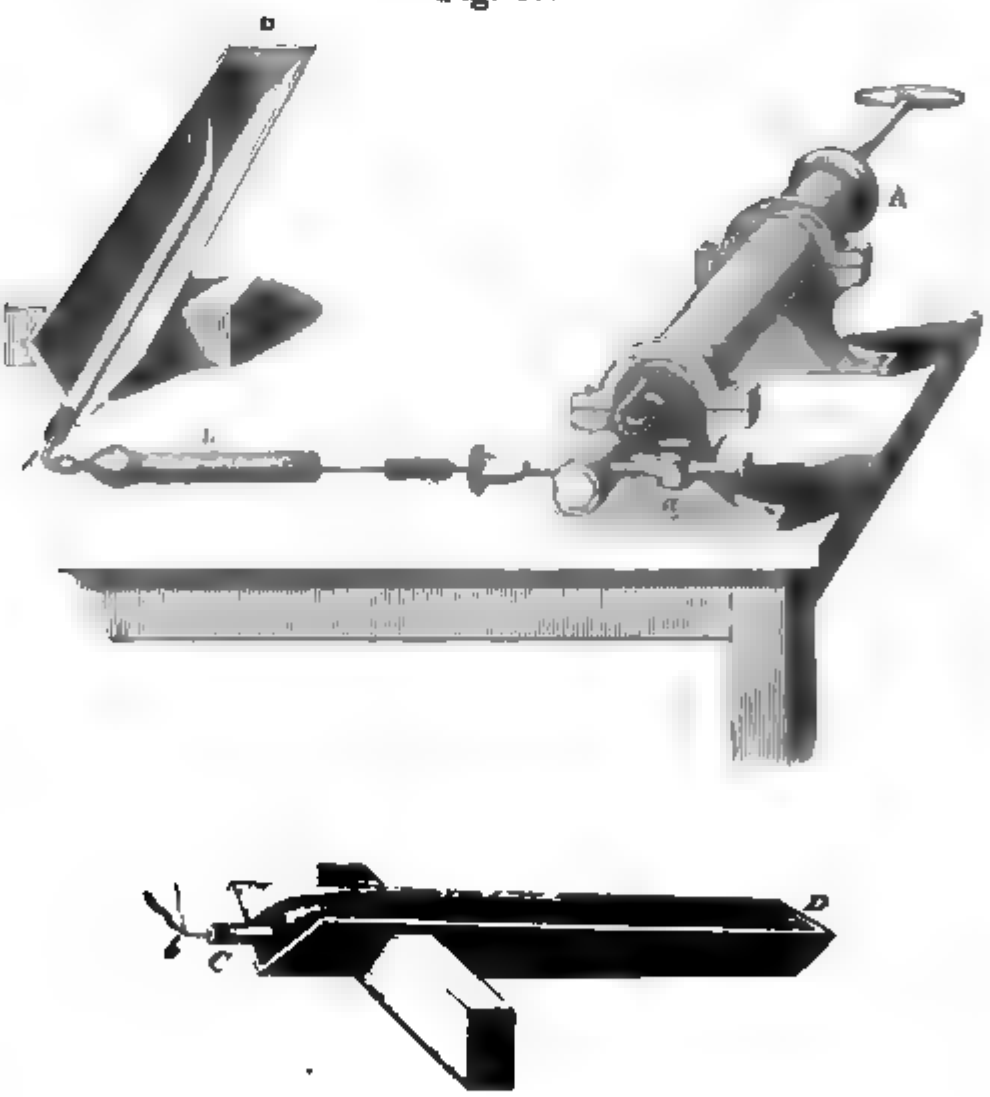


schöpft (oder auch mit Hülfe eines kleinen warmen Trichterchens von Kupferblech und eines Theelöffels von Argentan). — Man giebt jetzt einen Theil des Kupferoxyds aus der Röhre in die Reibschale, schüttet die Substanz aus dem Röhrchen darauf, klopft dieses möglichst vollständig aus, und stellt es einstweilen an einen sicheren Ort bei Seite, denn es muss noch zurückgewogen werden. Man mengt nun das im Mörser befindliche Kupferoxyd mit der Substanz durch fleissiges Zusammenreiben (wobei heftiges Aufdrücken zu vermeiden ist) aufs Innigste, schüttet dann fast den ganzen Rest des in die Röhre eingefüllten Kupferoxyds in die Reibschale, so dass nur eine 3 bis 4 Cm. betragende Lage in der Röhre bleibt, und mischt das hinzugekommene Oxyd mit dem ersterhaltenen Gemenge genau. Man nimmt jetzt den Pistill aus dem Mörser, nachdem man ihn rein abgeklopft hat, und füllt die Mischung in das Rohr, indem man sie mit diesem mit Hülfe einer drehenden Bewegung gewissermaassen schöpft. Den im Mörser bleibenden Rest schüttet

man auf ein glattes Kartenblatt und von diesem in die Röhre. — Man giebt alsdann neuerdings eine kleine Portion Kupferoxyd in die Reibschale, reibt dieselbe damit aus, bringt es dann ebenfalls in die Röhre (wodurch diese etwa bis *a* angefüllt sein wird), füllt dieselbe zuletzt mit reinem Kupferoxyd bis auf etwa 3 bis 4 Cm. an und verschliesst sie einstweilen mit einem Korke. — Das Einfüllen des Gemisches in die Röhre nimmt man über dem Bogen Papier vor, damit, wenn etwa etwas verschüttet wird, dasselbe wieder in den Mörser gebracht werden kann *).

c. Man klopft die gefüllte Röhre der Länge nach wiederholt auf einen Tisch auf, so dass der Schnabel der Röhre von Kupferoxyd völlig frei wird, und sich über der Mischung ein Canal bildet, so wie dies die Schattirung in Fig. 96 anzeigt. Kann man seinen Zweck auf die angeführte Weise nicht erreichen (wie dies bei falscher Form des Schnabels häufig vorkommt), so stösst man die Röhre wagerecht mit ihrer Mündung einigemal gegen einen Tisch. — Man legt dieselbe alsdann in die Holzrinne *D* (Fig. 97), verbindet sie mittelst eines Korkes mit dem Chlor-

Fig. 97.

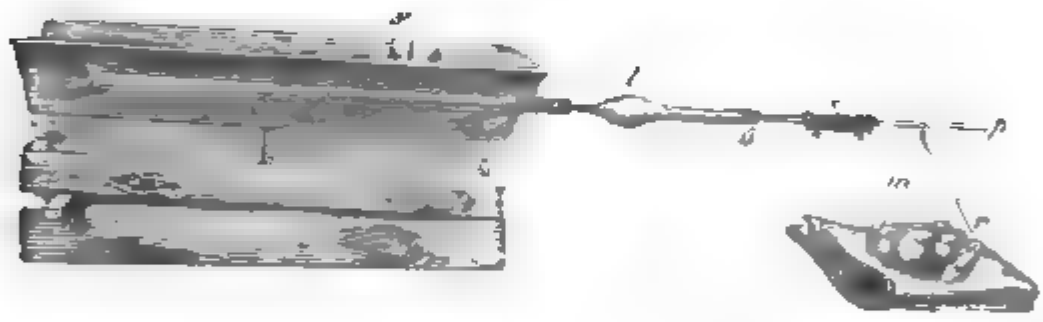


*) In G. J. Mulder's Laboratorium habe ich die Operation des Einfüllens auf eine andere, gewiss nicht minder zweckmässige Art vornehmen sehen. Die in einer kleinen kupfernen Reibschale bereitete Mischung wurde nämlich durch einen

calciumrohr *B*, welches andererseits mit einer Handluftpumpe in Verbindung steht, und umgiebt die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach mit dem heissen Sande. Man pumpt jetzt die Luft langsam aus (bei schnellem unvorsichtigen Ziehen pumpt man einen Theil der Mischung in die Chlorcalciumröhre), lässt alsdann durch Oeffnen des Hahnes *a* neue (beim Durchstreichen durch die Chlorcalciumröhre vollständig getrocknete) Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies 10- bis 12mal. Man kann alsdann sicher sein, alle und jede Feuchtigkeit, die das Kupferoxyd beim Mischen angezogen haben könnte, aus der Röhre entfernt zu haben.

d. Man verbindet das Ende *b* der gewogenen Chlorcalciumröhre mittelst des getrockneten Korkes mit dem Verbrennungsrohre, legt dieses in den auf seiner Unterlage etwas nach vorn geneigt stehenden Verbrennungsofen, verbindet alsdann das Ende β des Chlorcalciumrohres mittelst des Kautschukröhrchens mit dem Ende *m* des Kaliapparates und schnürt — sofern eine Umbindung überhaupt nothwendig ist — die Seidenfäden fest. Man stemme beim Anziehen die Gelenke der Daumen gegen einander, sonst zertrümmert man, wenn einmal eine der Schnüre reisst, die ganze Vorrichtung. Den Kaliapparat stellt man zweckmässig auf ein zusammengelegtes Tuch. — Die Anordnung des Ganzen zeigt Fig. 98.

Fig. 98.



e. Es handelt sich jetzt darum, zu prüfen, ob der Apparat schliesst. Um dies zu erfahren, giebt man dem Kaliapparat die Stellung, die er in Fig. 98 zeigt, d. h. man schiebt ein fingerdickes Stück Holz (*s*), einen Kork od. dergl. unter die Kugel *r* des Apparates, so dass dieselbe höher zu liegen kommt, erwärmt alsdann die Kugel *m*, indem man ihr eine glühende Kohle nähert, bis eine Portion Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, nimmt dann das Holz *s* weg und lässt erkalten. Die Kalilauge steigt nunmehr in der Kugel *m* empor und füllt dieselbe mehr oder weniger an. Bleibt der Gleichgewichtszustand, den sie nach völligem Erkalten angenommen hat, einige Minuten hindurch derselbe, so kann man überzeugt sein, dass der Apparat schliesst; stellt sich hingegen die Lauge in beiden Schenkeln allmählich wieder gleich hoch, so schliesst er

---

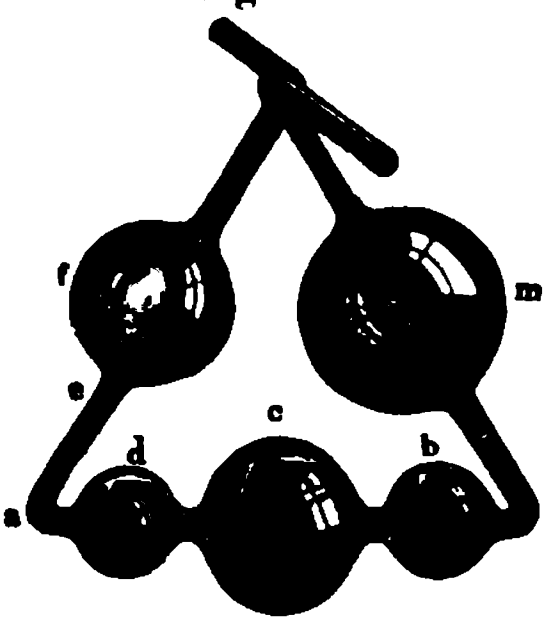
glatten, warmen kupfernen Trichter in die in einem Retortenhalter aufrecht eingespannte Verbrennungsröhre eingeschüttet, was sich leicht und mit grosser Geschwindigkeit bewerkstelligen liess.

nicht. (Man benutzt die Zeit zwischen beiden Beobachtungen zweckmässig zum Zurückwägen des Röhrchens, in dem man die Substanz abgewogen hatte.)

f. Man rückt die Verbrennungsröhre so zurecht, dass sie einen starken Zoll aus dem Ofen herausragt, hängt den einfachen Schirm zum Schutze des Korkes über den Vorderrand des Ofens und setzt den doppelten etwa zwei Zoll davon entfernt über die Röhre (siehe Fig. 98), schiebt das Holz *s* wieder bei *r* unter den Kaliapparat und legt alsdann zuerst unter den durch den Schirm abgeschlossenen Theil der Röhre kleine, völlig glühende Kohlen, umgiebt allmählich diesen Theil ganz damit und lässt ihn ins Glühen kommen. Man setzt jetzt den Schirm einen Zoll zurück, legt neue Kohlen auf und fährt auf diese Weise fort, indem man immer erst dann weiter rückt, wenn der vor dem Schirm liegende Theil völlig glüht, bis ans Ende der Röhre. Man trägt Sorge, dass alle vor dem Schirm im Ofen liegenden Theile der Röhre stets im Glühen bleiben. Der aus dem Ofen herausragende Theil muss so heiss gehalten werden, dass man ihn mit den Fingern nur sehr kurze Zeit anfassen kann, ohne sich zu verbrennen. Die ganze Operation ist in der Regel in $^3/_4$ bis 1 Stunde beendigt. Es ist ganz überflüssig und zweckwidrig, die Kohlen fortwährend durch Zuwehen von Luft anzufachen. Dasselbe geschieht nur zuletzt, wie wir sogleich sehen werden.

Im Kaliapparat wird die Lauge beim Erhitzen des vorderen Theiles der Röhre allmählich aus der Kugel *m* verdrängt, lediglich durch die Ausdehnung der erhitzten Luft. Sobald man an das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd kommt, entwickelt sich ein wenig Kohlensäure und Wasserdampf, welche die im ganzen Apparate befindliche Luft vor sich hertreiben und veranlassen, dass dieselbe in grossen Blasen durch den Kaliapparat geht. — Sowie man aber mit der Erhitzung zur eigentlichen Mischung gelangt, beginnt eine raschere Gasentwickelung. Die anfangs kommenden Blasen werden, indem der Kohlensäure noch Luft beigemengt ist, nur zum Theil, die später kommenden aber so vollständig absorbirt, dass nur manchmal noch eine Luftblase hindurchgeht. Man leitet den Verbrennungsprocess in der Weise, dass sich die Blasen in Zwischenräumen von $^1/_2$ bis 1 Secunde folgen. Die normale Stellung der Kalilauge während der Operation erkennt man aus Fig. 99.

Fig. 99.



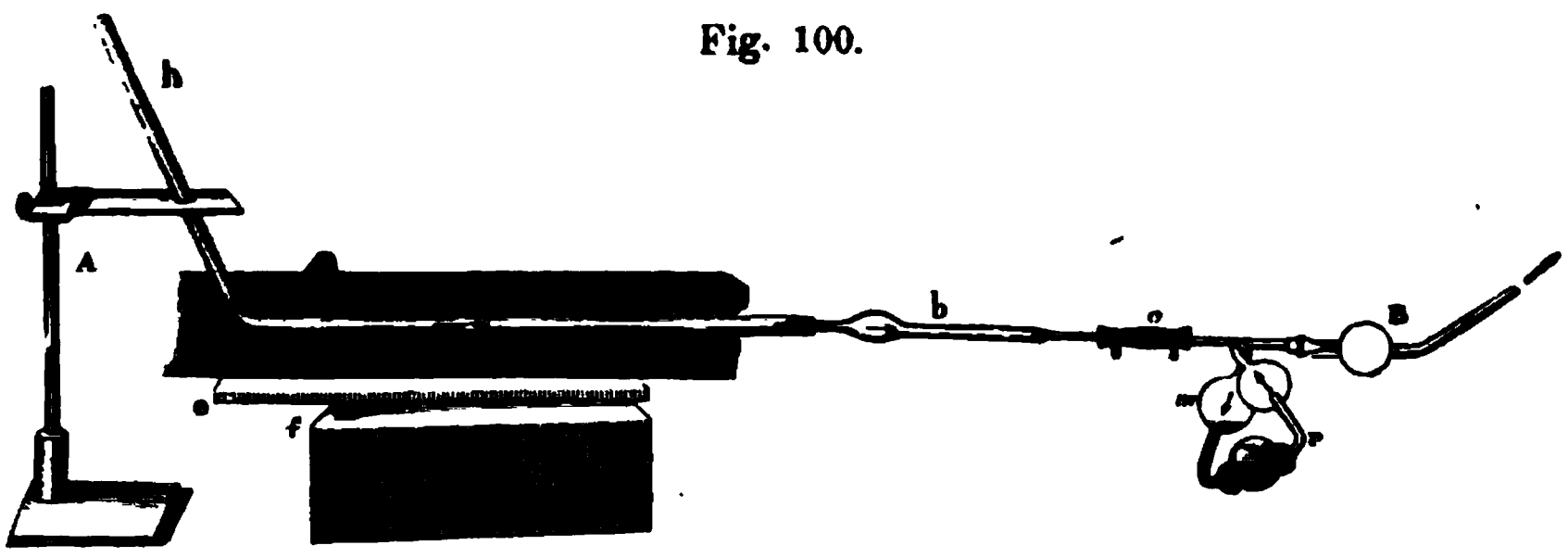
Man sieht hieraus, dass eine bei *a* eintretende Luftblase erst in die Kugel *b*, dann von *b* nach *c*, und von *c* nach *d* gluckt, über die in *d* befindliche Lauge hinstreicht und endlich durch die die Oeffnung der Röhre *e* eben noch sperrende Lauge in *f* austritt.

g. Wenn die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben ist, und die Gasent-

wickelung nachgelassen hat, facht man, mit Hülfe eines Stückes Pappe, die Kohlen etwas an; und wenn auch jetzt keine Gasblasen mehr kommen, stellt man zuerst den Kaliapparat gerade, nimmt alsdann die Kohlen am hintersten Ende der Röhre weg und stellt den Schirm vor den Schnabel. Die hierdurch bewirkte Abkühlung einerseits, und das Absorbirtwerden der im Kaliapparat befindlichen Kohlensäure andererseits bewirken, dass die Lauge in demselben am Anfange langsam, sobald sie aber einmal in die Kugel *m* gekommen ist, schnell zurücksteigt. (Es ist hierbei, wenn man den Kaliapparat gerade gestellt hat, nicht die mindeste Gefahr des Zurücktretens in die Chlorcalciumröhre vorhanden.) Wenn sich die Kugel *m* etwa zur Hälfte mit Lauge gefüllt hat, kneipt man mittelst einer Drahtzange oder Scheere das Spitzchen des Schnabels der Verbrennungsröhre ab. Sobald dies geschehen, setzt sich die Lauge im Kaliapparat wieder ins Gleichgewicht. Man giebt demselben jetzt wieder seine ursprüngliche schiefe Stellung, steckt die (§. 174. 10.) erwähnte, an den Arm eines Filtrirgestells gelehnte Glasröhre über den Schnabel und saugt mittels der Saugpipette oder eines Kautschukschlauches langsam Luft aus, und zwar so lange, bis sich die zuletzt kommenden Blasen im Kaliapparate nicht mehr verkleinern.

Die Anordnung, welche der Apparat dabei hat, zeigt Fig. 100.

Fig. 100.



Die Analyse ist jetzt beendigt. — Man entfernt den Kaliapparat, dreht die Chlorcalciumröhre sammt dem Stopfen, welcher nicht angebrannt sein darf, aus der Röhre, nimmt alsdann auch diesen weg und stellt die Chlorcalciumröhre aufrecht (die Kugel nach oben) hin. Nach Verlauf einer halben Stunde wägt man den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre und schreitet alsdann zur Berechnung der Resultate. Dieselben fallen im Ganzen sehr befriedigend aus. Den Kohlenstoff erhält man fast ganz genau, jedoch eher etwas zu gering, etwa 0,1 Proc., als zu hoch. Es kommen hier einige Fehlerquellen in Betracht, von denen jedoch keine das Resultat erheblich ändert, und die sich gegenseitig theilweise compensiren. Erstens wird durch die die Kalilauge während der Verbrennung und zuletzt beim Durchsaugen durchströmende Luft eine Spur Feuchtigkeit aus ersterer weggeführt. Dieser Fehler wird vermehrt, wenn die Gasentwickelung sehr rasch ist, in welchem Falle

die Kalilauge sich erwärmt, sowie wenn Stickstoffgas oder Sauerstoffgas durch den Kaliapparat streichen (vergl. §. 178 und §. 183). Er lässt sich beseitigen, wenn man vor den Kaliapparat ein mitgewogenes Röhrchen mit festem Kalihydrat bringt. — Zweitens werden mit der zuletzt hindurchgesaugten Luft Spuren von Kohlensäure aus der Atmosphäre in den Kaliapparat hineingesaugt. Dieser Umstand lässt sich beseitigen, wenn man beim Durchsaugen den Schnabel der Röhre mit einem Kalirohr durch einen Kork verbindet. — Drittens wird bei an Wasser oder Wasserstoff sehr reichen Verbindungen das Gewicht des Kaliapparates dadurch nicht selten ein wenig vermehrt, dass die Kohlensäure im Chlorcalciumrohr nicht absolut getrocknet wird, ein Fehler, dem man dadurch vorbeugen könnte, dass man hinter das Chlorcalciumrohr eine Röhre mit Asbest bringt, der mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet ist.

Den Wasserstoff erhält man in den meisten Fällen etwas zu hoch und zwar durchschnittlich um 0,1 bis 0,15 Proc., was hauptsächlich daher rührt, dass zuletzt mit der Luft ein wenig Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr gesaugt wird, eine Sache, der durch ein beim Durchsaugen aufgestecktes Kalirohr vorgebeugt werden kann. — Ich bemerke ausdrücklich, dass es bei Weitem in den meisten Fällen höchst überflüssig ist, zur Vermeidung dieser Fehlerquellen das Verfahren complicirter zu machen, zumal man ihren Einfluss auf die Resultate durch unzählige Versuche kennt.

2. Bunsen's Modification des in 1. beschriebenen Verfahrens *).

§. 176.

Das Wesen dieser Modification, welche namentlich dann der in 1. beschriebenen Methode vorgezogen werden muss, wenn man mit sehr hygroskopischen Substanzen oder mit solchen zu thun hat, die sich ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen lassen, besteht darin, dass man das Kupferoxyd in einer verschlossenen Röhre oder einem verschlossenen Kolben erkalten lässt, dass die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyde nicht in einer Reibschale, sondern in der Röhre selbst geschieht, und dass somit — da bei dieser Art des Mischens dem Kupferoxyde die Gelegenheit benommen ist, Wasser aus der Luft anzuziehen — das Auspumpen der Röhre erspart wird.

Das Abwägen der getrockneten Substanz geschieht in einem etwa 20 Cm. langen, am einen Ende zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhrchen von etwa 7 Millim. innerem Durchmesser, dessen offenes Ende

*) Kolbe im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente S. 186. — A. Strecker im Handwörterbuch der Chemie, zweite Auflage, I. 852.

durch einen kleinen glatten Kork während des Wägens verschlossen wird.

Ausser diesem Röhrchen erfordert das Bunsen'sche Verfahren: Verbrennungsrohr, Kaliapparat, Chlorcalciumrohr, vulkanisirtes Kautschukröhrchen, durchbohrten Kork, Saugrohr, Verbrennungsofen und Kupferoxyd (siehe §. 174).

Um das frisch ausgeglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen und es in die Verbrennungsröhre einzufüllen, ohne dass es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient man sich einer weiteren, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre oder eines Kolbens (Fig. 101).

Das Kupferoxyd wird noch sehr heiss eingefüllt und dann die Röhre oder der Kolben mit einem Kork luftdicht verschlossen. Es ist zeitersparend, wenn man gleich so viel Kupferoxyd einfüllt, als man zu mehreren Analysen bedarf. Bei gutem Verschluss ist der Inhalt nach mehreren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht und den Kolben schon mehrmals geöffnet hat.

Fig. 101.

Fig. 102.

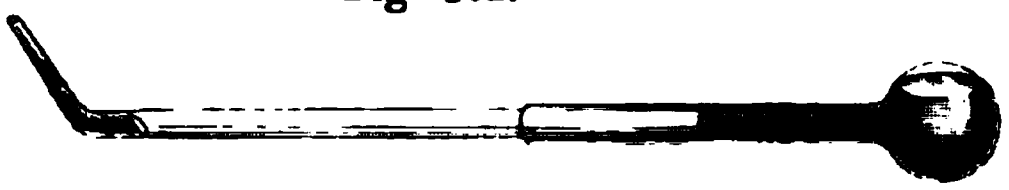
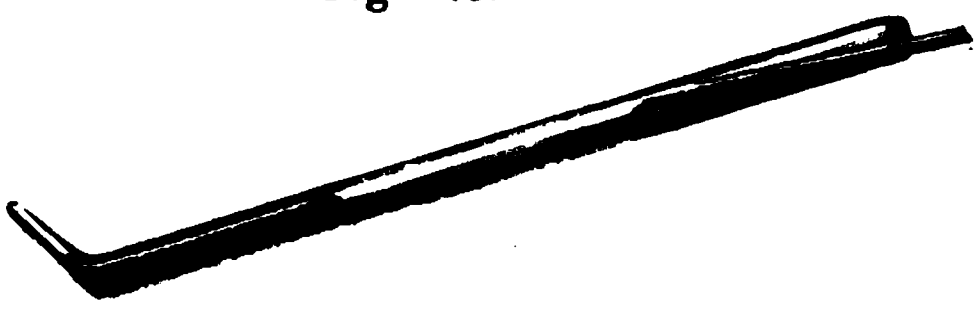


Fig. 103.



Das Füllen der getrockneten und mit etwas Kupferoxyd ausgespülten Röhre geschieht auf folgende Weise. Man bringt zuerst in das hintere Ende derselben eine etwa 10 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dadurch dass man das Verbrennungsrohr in die das Kupferoxyd enthaltende Röhre oder den Kolben einschiebt (Fig. 102.) und bei schiefer Richtung etwas klopft.

Kurz zuvor ist das die Substanz enthaltende Röhrchen mit dem Korke genau gewogen worden. Nachdem man den Kork behutsam abgenommen hat, so dass kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man es mit dem offenen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein und giesst daraus, während beide, wie in Fig. 103, ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Quantität aus. Man drückt hierbei den Rand des Röhrchens gelinde gegen die obere Wand des Verbrennungsrohres, um zu verhindern, dass er mit dem bereits ausgeschütten Pulver weiter in Berührung kommt.

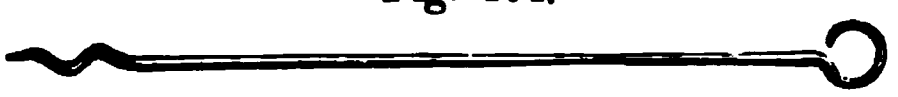
Sobald man auf diese Weise eine genügende Menge davon ausgegossen hat, bringt man die Verbrennungsröhre wieder in die horizontale

Lage, so dass das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann langsam, drehend herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder ins Röhrchen, so dass die Stelle frei wird, welche den Kork umschliesst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während dem man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge der ausgeschütteten, zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man bringt alsdann aus dem Füllrohr oder Kolben eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, und spült damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Partikelchen der Substanz hinunter, so dass sich nun im hinteren Theile des Rohres eine etwa 20 Cm. lange Lage von Kupferoxyd befindet, in deren Mitte die Substanz angehäuft liegt.

Die Mischung geschieht vermittelst eines korkzieherförmig (einmal) gewundenen, vorn zugespitzten, blanken Eisendrahts, Fig. 104, durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, so vollständig, dass die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können. — Die Verbrennung geschieht alsdann wie in §. 175.

Fig. 104.



Feste Körper.

β. Schwer verbrennliche, nichtflüchtige, z. B. manche harzartige und extractive Substanzen, Steinkohle etc.

Wenn man dieselben nach den in §. 175 und 176 angegebenen Methoden behandelt, so bleiben leicht kleine Theile abgeschiedenen Kohlenstoffs unverbrannt. Um dies zu verhüten, wendet man eine der folgenden Methoden an.

1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, beziehungsweise mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali.

§. 177.

Von den §. 174 genannten Gegenständen braucht man 1 bis 12, 13 bis 16 nicht. Dagegen hat man chromsaures Bleioxyd (66. 2.) nöthig. Man erhitzt eine zur Füllung der Röhre, welche man (da das chromsaure

Bleioxyd bei gleichem Volumen eine viel grössere Menge verwendbaren Sauerstoff enthält als das Kupferoxyd) ziemlich eng wählen kann, mehr als hinreichende Menge in einer Platin- oder Porzellanschale über der Gas- oder Berzelius'schen Lampe bis zum Braunwerden und sorgt, dass dasselbe bis zum Gebrauch auf etwa 100° C. oder auch noch weiter abgekühlt ist.

Das Verfahren ist dem in §. 175 beschriebenen vollkommen gleich, mit der einzigen Ausnahme, dass man die Röhre nicht auspumpt. Diese Operation ist nämlich bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd völlig überflüssig, da dieses nicht hygroskopisch ist wie das Kupferoxyd. —

Da das chromsaure Bleioxyd hauptsächlich dadurch vollständiger oxydirend wirkt als das Kupferoxyd, dass es bei gehöriger Hitze schmilzt, so hat man zuletzt die Temperatur durch Anfachen der Kohlen etc. so zu steigern, dass der ganze Inhalt der Röhre — soweit die Substanz gelegen hat — zum völligen Schmelzen kommt. Den vorderen Theil der Röhre so stark zu erhitzen, ist unzweckmässig, da hierdurch das chromsaure Bleioxyd alle Porosität verliert und etwa entwichene noch unverbrannte Zersetzungsproducte nicht mehr gehörig zu verbrennen vermag.

Weil auch das nicht geschmolzene chromsaure Bleioxyd in letzterer Beziehung vermöge seiner schweren Beschaffenheit Manches zu wünschen übrig lässt, so füllt man den vorderen Theil der Röhre statt mit solchem zweckmässiger mit grob gepulvertem Kupferoxyd, welches durch sehr starkes Glühen seine hygroskopischen Eigenschaften verloren hat, oder auch mit Kupferdrehspänen, welche man durch Glühen in einem Tiegel, bei Luftzutritt, oberflächlich oxydirt hat.

Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. Graphit, ist es wünschenswerth, dass die Masse nicht allein leicht zusammenbacke, sondern auch zuletzt etwas mehr Sauerstoff ausgebe, als dies bei dem chromsauren Bleioxyd der Fall ist. Man setzt daher in solchen Fällen dem chromsauren Bleioxyd zweckmässig $^1/_{10}$ seines Gewichtes nach dem Schmelzen gepulvertes saures chromsaures Kali zu. Mit Hülfe dieses Zusatzes gelingt es, auch ganz schwierig verbrennende Körper vollständig zu oxydiren (Liebig*).

2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali.

§. 178.

Man bedarf hierzu aller der in §. 174, beziehungsweise §. 176 genannten Gegenstände und ausserdem einer kleinen Menge chlorsauren

*) Belege zu dieser sehr empfehlenswerthen Methode lieferte kürzlich Mayer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 204).

Kalis. Um es von Wasser zu befreien, erhitzt man dasselbe, bis es eben schmilzt, zerstösst es nach dem Erkalten zu grobem Pulver und bewahrt es an einem warmen Ort bis zum Gebrauche auf. —

Das Verfahren ist dasselbe wie in §. 175 oder 176, mit dem Unterschiede, dass man die Schicht Kupferoxyd im hintersten Theil der Röhre etwas gross (5 Cm. lang) macht und durch Umschütteln mit etwa $^1/_8$ (3 bis 4 Grm.) chlorsauren Kalis mischt. Man füllt dann 2 Cm. reines Kupferoxyd und sodann die Mischung ein. — Wenn man beim Erhitzen sich der Stelle nähert, an der das chlorsaure Kali liegt, so muss man beim Auflegen der Kohlen ausserordentlich vorsichtig sein, so dass sich das chlorsaure Kali nur ganz allmählich zersetzt; im anderen Falle wird durch den zu heftigen Gasstrom ein Theilchen der Kalilauge herausgeworfen und die Analyse ist verloren.

Das aus dem chlorsauren Kali entwickelte Sauerstoffgas treibt die die Röhre erfüllende Kohlensäure vor sich her, verbrennt alle unverbrannten Kohletheilchen und oxydirt das reducirte Kupfer. Es kann daher erst dann Sauerstoffgas durch den Kaliapparat austreten, wenn alles Oxydirbare oxydirt worden ist.

Ist in dieser Weise zuletzt viel Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgegangen, so ist es unnöthig, die Spitze der Röhre abzukneipen und Luft durch dieselbe zu saugen, da in derselben nur Sauerstoff, aber keine Kohlensäure und kein Wasserdampf mehr enthalten ist. Durch das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat muss aber jedenfalls Luft durchgesaugt werden (am besten getrocknete und von Kohlensäure befreite), da ja sonst diese Apparate mit Sauerstoffgas erfüllt gewogen werden würden.

Das chlorsaure Kali zersetzt sich, wie bekannt, etwas stürmisch. Man kann daher statt desselben auch das ruhigerer Zersetzung unterliegende, durch Erhitzen des chlorsauren Kalis dargestellte, überchlorsaure Kali anwenden, wie dies Bunsen zuerst vorgeschlagen hat. Man bringt es im geschmolzenen Zustande und noch heiss in den hintersten Theil der Röhre, setzt einen lockeren Propf frisch ausgeglühten Asbestes darauf und füllt dann wie gewöhnlich. Befolgt man die in §. 176 angegebene Bunsen'sche Mischungsmethode, so muss stets nach dieser Angabe verfahren werden.

Da das den Kaliapparat durchstreichende trockene Sauerstoffgas etwas Wasserdampf aus der Kalilauge wegführt, so verbindet man die Ausgangsröhre des Kaliapparates zweckmässig mit einer kleinen, mitzuwägenden, mit Kalihydrat gefüllten Röhre und zwar entweder mittelst eines Korkes oder durch ein kleines Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates sammt der dieses Röhrchens, ist gleich der aufgenommenen Kohlensäure.

3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff.

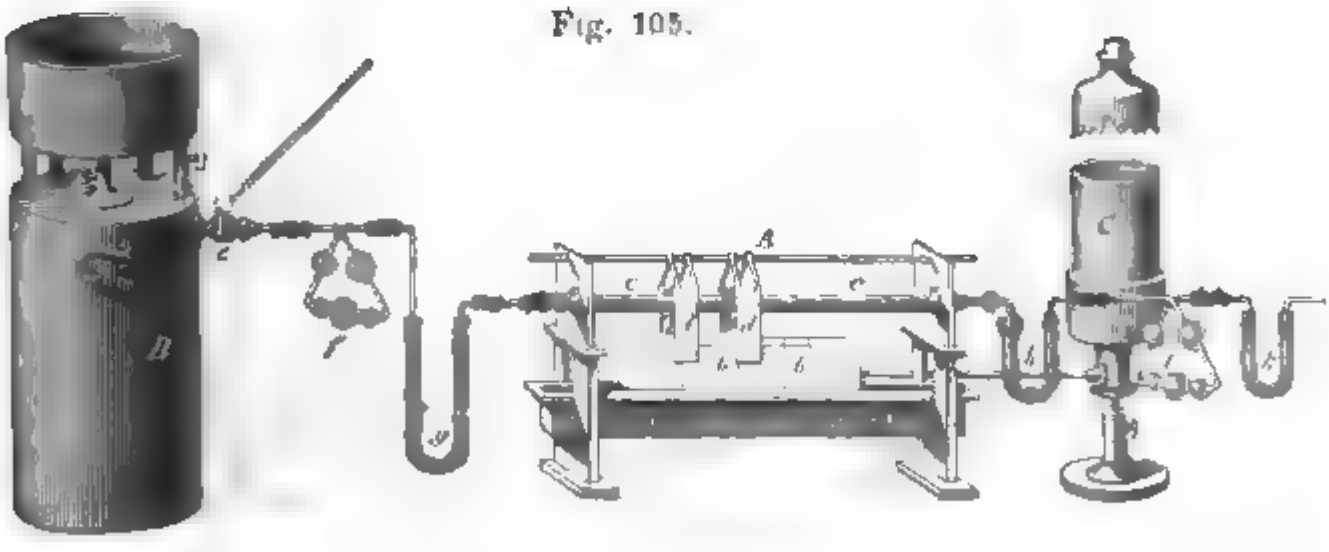
§. 179.

Viele Chemiker sind gegenwärtig bei der Analyse organischer Körper von den im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrungsweisen abgewichen und verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, welches aus einem Gasometer zugeleitet wird. Hess, Dumas und Stass, Erdmann und Marchand, Wöhler und Andere haben Verfahrungsweisen beschrieben, welche sich auf dieses Princip gründen. Sie wenden dieselben nicht nur zur Verbrennung schwer verbrennlicher Substanzen, sondern ganz allgemein zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen an.

Da diese Methoden ausser dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer, Vorrichtungen erfordern, um das Sauerstoffgas vollkommen zu trocknen und von Kohlensäure zu befreien, so ersieht man leicht, dass ihr Apparat complicirter ist als der so einfache Liebig'sche oder Bunsen'sche. Sie empfehlen sich daher hauptsächlich dann, wenn grössere Reihen organischer Elementaranalysen nach einander ausgeführt werden sollen, sowie insbesondere bei der Analyse von Substanzen, die, weil sie nicht pulverisirbar sind, mit dem Kupferoxyd nicht innig gemischt werden können.

Zur Erhitzung des Verbrennungsrohres bedienen sich Hess, wie Erdmann und Marchand des Weingeistes. Die Fig 105 stellt den von Hess angewandten Apparat mit Weingeistheizung dar. Zieht man —

Fig. 105.

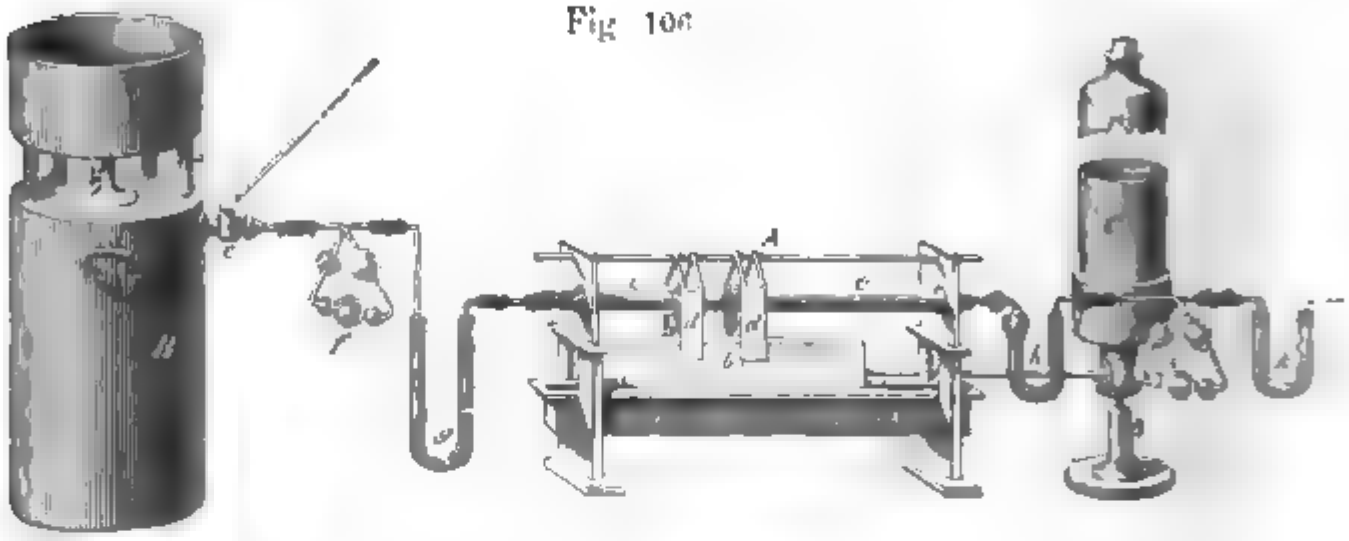


wie dies jetzt häufig geschieht — Gasheizung vor, so ändert sich nur der Heizapparat. Sehr gut lässt sich die Erhitzung auch in dem Fig. 98 Seite 481 abgebildeten Verbrennungsofen mit Holzkohlen ausführen. Auf die Operation selbst ist die Art der Heizung ohne Einfluss und auch

die Genauigkeit der Resultate bleibt sich bei verschiedenen Methoden der Heizung gleich, vorausgesetzt, dass die Erhitzung nach Belieben und hinlänglich stark gesteigert werden kann.

a. Bei dem Hess'schen Apparate ist *aa* ein trogförmiger Weingeistbehälter, bis zur Hälfte mit Weingeist gefüllt, der in dem Maasse, als er

Fig. 106



verbrennt, aus der Flasche *C* durch eine unter dem Niveau des Weingeistes mündende Röhre zufliesst. *bb* sind Dochthalter aus Blech, welche breite platte Dochte enthalten. Sie besitzen fast die Breite der Rinne, so dass sie in dieser hin und her geschoben werden können. *dd* sind Schirme, welche die Hitze zusammenhalten und den Zug befördern.

Die Verbrennungsröhre *cc* liegt in einer schmalen Rinne von Eisenblech auf einer Schicht gebrannter Magnesia.

B ein Gasometer mit Sauerstoff (§. 66. 4.), der Hahn *e*, dessen beweglicher Theil durch einen langen Hebel gedreht und dessen Oeffnung hierdurch leicht dem Bedürfniss angepasst wird, ist durch ein Messingrohr mit dem Kugelapparate *f* verbunden, der concentrirte Schwefelsäure enthält. In dem genannten Messingrohre befindet sich ein seitlicher Ansatz, welcher mittelst eines Schlauches von vulkanisirtem Kautschuk mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer in Verbindung steht (diese Einrichtung ist in der Figur weggelassen). Die Röhre *g* (besser zwei oder drei solcher Röhren) enthält festes Kalihydrat. — *cc* stellt die an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Verbrennungsröhre dar. Dieselbe ist mittelst durchbohrter Korkstopfen hinten mit dem Kalirohre, vorn mit dem Chlorcalciumrohre *h* verbunden. *i* ist ein Kaliapparat, *k* enthält festes Kalihydrat.

Das Ausglühen des Kupferoxyds geschieht in der Röhre selbst. Man versieht dieselbe am vorderen Ende mit einem ziemlich dichten Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt sie darauf bis zu zwei Drittel ihrer Länge mit Kupferoxyd, verbindet die hintere Mündung mit *g* und *f*, wie es die Zeichnung angiebt, und erhitzt das Rohr seiner ganzen Länge nach zum gelinden Glühen, während man einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft hindurchleitet. Nach vollständigem Ausglühen entfernt man das Feuer, verbindet das vorher offen gelassene vordere Ende mit einem

ungewogenen Chlorcalciumrohr und lässt in langsamem Luftstrome erkalten. Man öffnet jetzt die kalte Röhre am hinteren Ende, bringt die Substanz mit Hülfe eines langen Röhrchens hinein (vergl. §. 176), mischt mittelst des in Fig. 104 S. 490 abgebildeten Drahtes rasch, füllt den hinteren Raum mit ausgeglühtem und in dem Rohre oder Kolben, Fig. 101 S. 489, erkalteten Kupferoxyd an (doch nur so, dass noch etwa 12 Cm. leer bleiben), klopft die Röhre etwas, damit sich ein Canal bildet, setzt alsdann das hintere Ende der Röhre mit *g* wieder in fest schliessende Verbindung, nimmt das während des Erkaltens angesetzte Chlorcalciumrohr weg, ersetzt es durch das gewogene *h* *) und fügt auch die gewogenen Apparate *i* und *k* an.

Man dreht nun den Hahn *e* (des Sauerstoffgasometers) ein wenig auf, so dass das Gas in ganz langsamem Strome durch den Apparat geht, schliesst dann plötzlich den Hahn und überzeugt sich vom vollkommenen Schliessen des Apparates, indem man beobachtet, ob der Stand der Flüssigkeiten in den Kugelapparaten sich längere Zeit gleich bleibt.

Ist dies geschehen, so erhitzt man zuerst den vorderen Theil der Röhre, soweit das reine Kupferoxyd liegt, zum Glühen, sodann auch das hintere, nur Kupferoxyd enthaltende Ende, während man sowohl den vorn als den hinten befindlichen Kork, wie auch den die Mischung enthaltenden Theil durch Schirme schützt. Das Sauerstoffgas leitet man dabei fortwährend, aber im langsamsten Strome, durch den Apparat.

Nunmehr fängt man an auch den Theil zu erhitzen, welcher die Mischung enthält, indem man von vorn nach hinten langsam vorschreitet. Man verstärkt allmählich den Sauerstoffstrom etwas, doch nie soweit, dass Sauerstoffgas durch den Kaliapparat *i* hindurchgeht. Wenn endlich die Röhre ihrer ganzen Länge nach glüht, und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, öffnet man den Hahn etwas weiter, bis zuletzt (wenn alles reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt ist) das Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat zu gehen anfängt. Man schliesst jetzt den Sauerstoffhahn, öffnet dagegen den Hahn des Luftgasometers ein wenig, entfernt die Kohlen, soweit möglich, lässt das Ganze im langsamen Luftstrome erkalten und wägt dann das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat und das dazu gehörige Kalirohr.

Ein ungemeiner Vortheil dieser Methode liegt darin, dass die Ver-

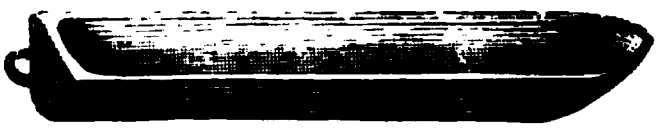
---

*) Anstatt den das Chlorcalciumrohr *h* mit der Verbrennungsröhre verbindenden Kork zu trocknen, überziehen ihn Erdmann und Marchand mit Bleifolie auf folgende Weise: Die untere Fläche des durchbohrten Korkes wird mit einer runden Scheibe der Bleifolie von geeigneter Grösse bedeckt und die überstehenden Ränder gegen die Seiten des Korkes fest angedrückt. Man durchbricht alsdann die Folie an der Stelle, wo sie die Durchbohrung des Korkes bedeckt, mit der engen Röhre des Chlorcalciumrohres, indem man diese vorsichtig eindreht, zieht sie dann wieder heraus und dreht sie nun von der entgegengesetzten Seite ein. Es gelingt alsdann meist, sie durchzuschieben, ohne dass die Bleifolie wieder losgestossen wird.

brennungsröhre nach Beendigung der ersten Analyse für die zweite vollkommen vorbereitet ist.

b. Bei der Verbrennung der meisten Substanzen ist es nicht nöthig, dieselben mit dem Kupferoxyd zu mischen, man kann sie vielmehr in einem Schiffchen von Platin oder Porzellan abwägen und hat dabei den Vortheil, dass man zugleich etwa unverbrannt bleibende Theile (Asche) bestimmen kann, eine Sache welche z. B. bei der Analyse von Steinkohlen sehr angenehm ist. Das Abwägen der Substanz nimmt man in dem in eine kleine zu verstopfende Glasröhre eingeschobenen Schiffchen (Fig. 107) vor.

Fig. 107.



Um die Verbrennung auszuführen, bringt man vorn in die Röhre einen Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt dann die Röhre bis auf etwa 20 Cm., welche frei bleiben, mit Kupferoxyd, und schiebt einen Asbestpfropfen nach, um das Oxyd am Zurückfallen zu verhindern. Man erhitzt jetzt die Röhre in dem Verbrennungsrohre zum Glühen, leitet einen Luftstrom durch dieselbe, welcher alle Feuchtigkeit austreibt, lässt — nachdem man vorn ein ungewogenes Chlorcalciumrohr angesteckt hat — erkalten, schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis an den Asbestpfropfen und verbindet die Röhre hinten mit dem Kalirohre etc., vorn mit dem gewogenen Chlorcalciumrohre, Kaliapparate und Kalirohre. Man erhitzt jetzt das Kupferoxyd zum Glühen. Sobald man sich der Stelle einigermaassen nähert, wo das Schiffchen sich befindet, öffnet man den Sauerstoffhahn ein wenig. Man schreitet mit dem Erhitzen nach dem Schiffchen hin fort, erhitzt endlich auch seinen Inhalt vorsichtig und giebt dabei Acht, dass man nicht zu wenig und nicht zu viel Sauerstoff zuleitet. Zuletzt verstärkt man den Strom desselben etwas und lässt endlich im langsamen Strome von atmosphärischer Luft erkalten.

Bei letzterer Methode wird der Vortheil, dass das eben gebrauchte Rohr unmittelbar wieder zu einer folgenden Verbrennung benutzt werden kann, in noch höherem Grade erreicht, als bei der vorhergehenden, indem man nur ein neues Schiffchen mit Substanz statt des herausgenommenen einzuschieben braucht.

Dieses Verfahren ist von Wöhler, Piria, Hoffmann, Strecker u. A. mit bestem Erfolge angewendet worden; auch in meinem Laboratorium ist es schon seit mehreren Jahren neben den übrigen in Gebrauch.

Feste Körper.

γ. Flüchtige, oder solche, die bei 100°C. eine Veränderung erleiden, z. B. Wasser verlieren.

§. 180.

Würde man mit denselben so verfahren, wie §. 175 angegeben, so entwiche, bei dem Mischen mit warmem Kupferoxyd und beim Auspumpen der mit heissem Sand umgebenen Röhre, ein Theil der Substanz oder des Wassers, und die Resultate könnten somit unmöglich genau werden. Würde man hingegen auf dieselbe Art kalt mischen, so zöge die Mischung eine erhebliche Menge Wasser an.

Man verfährt daher entweder nach §. 176 oder nach §. 179. — Auch mit chromsaurem Bleioxyd lassen sich solche Substanzen recht gut verbrennen; doch hat man die Vorsicht zu gebrauchen, dasselbe in einem verschlossenen Rohre erkalten zu lassen.

b. Flüssige Körper.

α. Flüchtige (z. B. ätherische Oele, Alkohol etc.).

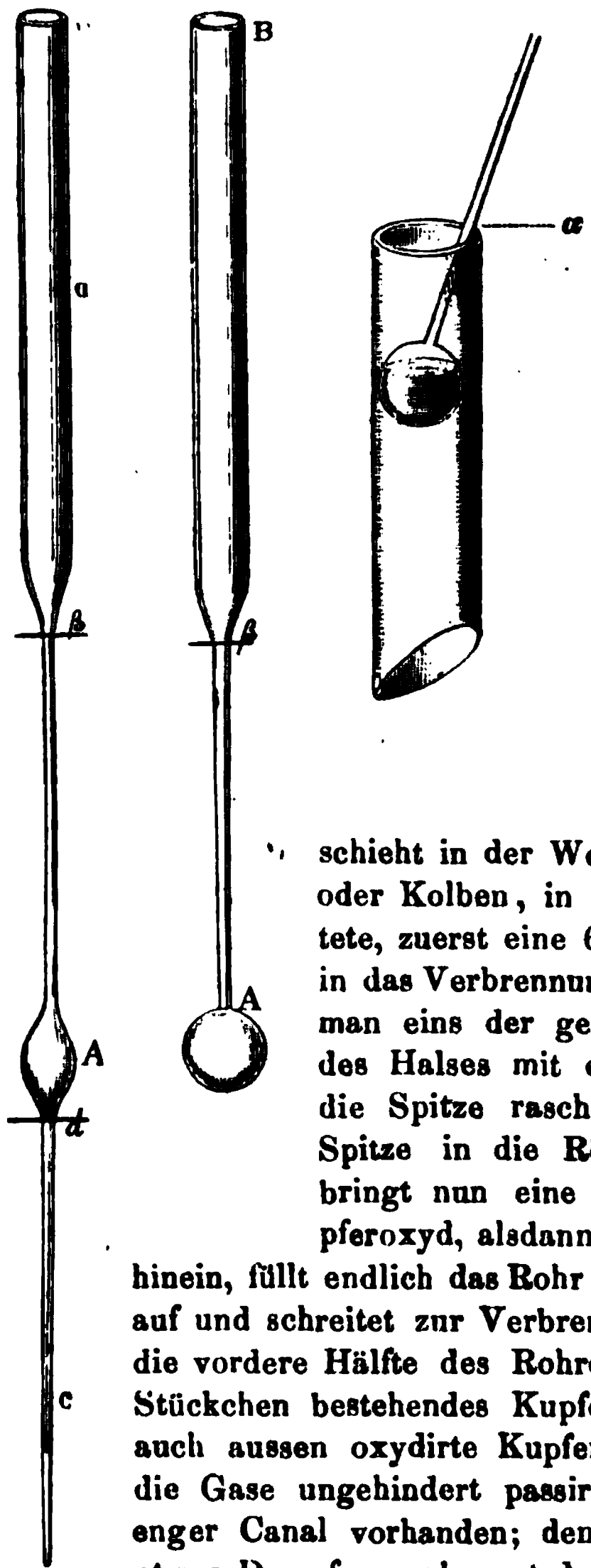
§. 181.

1. Zur Analyse flüchtiger Körper bedarf man der sämmtlichen in §. 174 angeführten Gegenstände mit Ausnahme der zum Abwägen, Mischen und Auspumpen dienenden. Dafür hat man erstens ein Rohr oder einen Kolben zur Aufnahme des Kupferoxyds nöthig, wie in §. 176 und ferner kleine Glaskugeln zur Aufnahme der zu verbrennenden Flüssigkeit. Diese Kugeln verfertigt man in folgender Art:

Man zieht eine etwa 30 Cm. lange, etwa 8 Mm. weite Glasröhre so aus, wie es Fig. 108 (a. f. S.) zeigt, schmilzt bei *d* ab und bläst *A* so auf, wie es Fig. 109 (a. f. S.) zeigt. Man schneidet alsdann bei *β* durch und hat jetzt eine Kugel fertig. In gleicher Weise stellt man sich weitere dar. Man hat dabei zu beachten, dass das Rohr nicht zu kurz werden darf, damit die Feuchtigkeit des Mundes nicht bis in die Kugeln gelangen kann. Man wägt von diesen Kugeln zwei zuerst leer, füllt sie alsdann mit Flüssigkeit, schmelzt sie zu und wägt wieder. Das Füllen vollbringt man, indem man das Kügelchen über der Lampe ein wenig erwärmt und alsdann seine Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht. Beim Erkalten tritt ein Theil derselben hinein. Ist nun die Flüssigkeit sehr flüchtiger Natur, so verwandelt sich die in das noch warme Kügelchen

dringende Portion in Dampf, welcher die Flüssigkeit wieder hinaustreibt; sobald sich aber der Dampf verdichtet, füllt sich die Kugel jetzt um so vollständiger an. — Ist die Flüssigkeit minder flüchtig, so dringt zuerst nur ein wenig ein. Man erhitzt die Kugel neuerdings, so dass der eingedrungene Tropfen in Dampf verwandelt wird, und steckt jetzt die Spitze wiederum in die Flüssigkeit. Bei dem Abkühlen füllt sich alsdann die Kugel völlig an. Man bewirkt jetzt durch eine schnellende Bewegung, dass die in dem Halse des Kugelröhrchens etwa befindliche Flüssigkeit vollständig herausgeworfen wird, und schmelzt alsdann die Spitze zu. — Die Beschickung der Röhre geschieht in der Weise, dass man aus dem Rohre oder Kolben, in welchem das Kupferoxyd erkaltete, zuerst eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr bringt. Alsdann versieht man eins der gefüllten Kügelchen in der Mitte des Halses mit einem feinen Feilstriche, bricht die Spitze rasch ab und lässt die Kugel und Spitze in die Röhre fallen (Fig. 110). Man bringt nun eine 6 bis 9 Cm. hohe Schicht Kupferoxyd, alsdann in gleicher Art die zweite Kugel hinein, füllt endlich das Rohr mit Kupferoxyd fast voll, klopft auf und schreitet zur Verbrennung. (Es ist zweckmässig, in die vordere Hälfte des Rohres etwas gröberes, aus kleinen Stückchen bestehendes Kupferoxyd [vergl. §. 166. 1.] oder auch aussen oxydirte Kupferdrehspäne zu bringen, so dass die Gase ungehindert passiren können, auch wenn nur ein enger Canal vorhanden; denn ist derselbe weit, so streicht etwas Dampf unverbrannt durch die Röhre.)

Fig. 108. Fig. 109. Fig. 110.



Die Ausführung der Verbrennung erfordert bei sehr flüchtigen Körpern viele Aufmerksamkeit und macht einige Modificationen nöthig. Zuerst erhitzt man die kleinere, durch einen Schirm geschiedene vordere Hälfte der Röhre zum Glühen (bei sehr flüchtigen Substanzen bringt man statt eines Schirmes zwei an), legt dann eine glühende Kohle hin-

ter die Röhre, damit der Schnabel heiss werde und sich kein Dampf darin verdichten kann, und nähert alsdann der ersten Kugel eine glühende Kohle. Man bewirkt dadurch ein Ausfliessen und Verdampfen des Inhalts. Der Dampf streicht über das Kupferoxyd, verbrennt, und somit beginnt die Gasentwickelung. Durch sehr allmähliches Erwärmen der ersten, dann der zweiten Kugel erhält man sie im Gange und zwar zweckmässiger in etwas zu langsamem, als zu schnellem. — Erhitzt man nicht allmählich, sondern plötzlich, so wird die Kalilauge ohne Weiteres aus dem Apparate geschleudert. — Zuletzt umgiebt man die ganze Röhre mit Kohlen und verfährt wie gewöhnlich. — Schmeckt die durchgesaugte Luft nach dem verbrannten Körper, so war die Verbrennung unvollständig.

2. Da sich bei Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte und grossem Kohlenstoffgehalt, z. B. bei ätherischen Oelen, auf das in der Umgebung derselben vollständig reducirte Kupfer leicht etwas Kohlenstoff absetzt, so vertheilt man die zur Analyse erforderliche Quantität, welche etwa 0,4 Grm. beträgt, besser in drei Kügelchen, die durch Kupferoxydschichten zu trennen sind.

3. Hat man mit weniger flüchtigen Flüssigkeiten zu thun, so entleert man die Kügelchen zweckmässig vor der Verbrennung. Man verbindet die gefüllte Röhre zu dem Ende mit der Luftpumpe und verdünnt die Luft im Rohre durch einen einfachen Zug. Hierdurch dehnt sich die in jedem Kügelchen enthaltene Luftblase aus und treibt das Oel heraus, welches von dem Kupferoxyde eingesaugt wird.

4. Fürchtet man, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs durch das Kupferoxyd nicht vollständig geschehen möchte, so beendet man das Verbrennen im Sauerstoffstrome, den man aus im hinteren Theile der Röhre liegendem chlorsauren oder überchlorsauren Kali entwickelt (vergl. §. 178).

5. Soll die Verbrennung in dem in §. 179 beschriebenen Apparate (im Sauerstoffstrome) ausgeführt werden, so müssen die Kügelchen in eine feine lange Spitze ausgezogen und fast ganz mit der Flüssigkeit angefüllt werden. Man schmelzt alsdann die Spitze zu und bringt die Kügelchen, ohne sie zu öffnen, in das Verbrennungsrohr. Sobald der vordere und hinterste Theil des Rohres im Glühen ist, nähert man der Stelle, an welcher das erste Kügelchen liegt, eine glühende Kohle und bewirkt so, dass es durch die Ausdehnung der Flüssigkeit platzt. Nachdem der Inhalt des ersten verbrannt ist, erhitzt man das zweite etc. — Diese Methode für ganz flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Aether, anzuwenden, ist jedoch nicht wohl möglich, da bei solchen Explosionen nicht zu vermeiden sind.

Flüssige Körper.

β. Nichtflüchtige (z. B. fette Oele).

§. 182.

Zu ihrer Verbrennung wendet man stets entweder 1) chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd mit chlorsaurem, beziehungsweise überchlorsaurem Kali an, oder man vollführt sie 2) in dem in §. 179 beschriebenen Apparate.

1. Im Falle 1. verfährt man im Allgemeinen nach §. 177 oder 178. Die Substanzen wägt man in einem kleinen, beim Wägen in einen Blechfuss (Fig. 111) zu stellenden Röhrchen ab und verfährt beim Mischen also: Zuerst bringt man in die Röhre eine 6 Cm. lange Lage Kupferoxyd mit chlorsaurem Kali, oder aber chromsaures Bleioxyd, alsdann wirft man das Röhrchen mit der Substanz hinein und lässt das Oel in die Röhre vollständig ausfliessen. Durch geeignetes Neigen bewirkt man, dass es in der Röhre herumfliesse, und zwar in der Art, dass das erste $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Röhre rein bleibt und ebenso die obere für den Canal bestimmte Seite derselben. Man füllt sie alsdann mit — in einer Röhre oder einem Kolben erkaltetem — Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd fast voll, trägt Sorge, dass das Röhrchen mit diesen Verbrennungsmitteln völlig angefüllt wird, legt zwischen heissen Sand, damit das hierdurch dünnflüssig werdende Oel vollständig von dem Verbrennungsmittel aufgesaugt werde, pumpt, wenn nöthig, aus und schreitet zur Verbrennung. Es ist zweckmässig, eine ziemlich lange Röhre zu nehmen. Chromsaures Bleioxyd ist in der Regel vorzuziehen. Bei seiner Anwendung giebt man zuletzt vorsichtig ganz starke Hitze, so dass der Inhalt der Röhre schmilzt. Hat man feste Fette, oder wachsartige Körper, die sich nicht pulvern und demzufolge nicht auf die gewöhnliche Art mischen lassen, so verfährt man in ähnlicher Weise, wie bei fetten Oelen. Zum Abwägen bringt man dieselben in einen kleinen gewogenen Glasnachen, welchen man aus einer der Länge nach gespaltenen Röhre darstellt, Fig. 112, schmelzt sie darin, wägt wieder und lässt diesen dann in die 6 Cm. weit mit chromsaurem Bleioxyd oder (mit chlorsaurem Kali gemischtem) Kupferoxyd gefüllte Röhre gleiten. Man bringt alsdann die Substanz zum Schmelzen, verbreitet sie ebenso wie die Oele in der Röhre und verfährt im Uebrigen überhaupt, wie bei diesen angegeben. — Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd ist Zusatz von saurem chromsauren Kali zu empfehlen (§. 177).

Fig. 111.

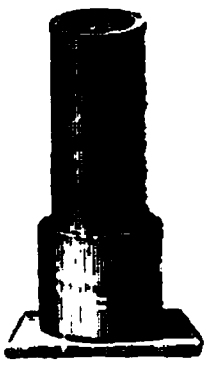
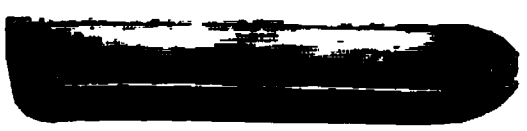


Fig. 112.



2. Sollen Fette oder ähnliche Körper im Sauerstoffstrom in dem in §. 179 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so wägt man sie in einem Porzellan- oder Platinschiffchen, schiebt sie darin in die Röhre ein und füllt den hinteren Theil der Röhre, wie oben angegeben, mit Kupferoxyd. Die Verbrennung muss sehr sorgfältig geleitet werden. Sobald das im vorderen und hinteren Theile der Röhre befindliche Kupferoxyd glüht, nähert man der Substanz eine Kohle. Die bei der trockenen Destillation entstehenden flüchtigen Producte verbrennen auf Kosten des Kupferoxyds. Wenn man merkt, dass dieses an der Oberfläche reducirt ist, lässt man mit dem Erhitzen der Substanz nach und fährt erst dann wieder fort, wenn sich das Kupfer im Sauerstoffstrome wieder oxydirt hat. Zuletzt sorgt man, dass alle im Schiffchen gebliebene Kohle im Sauerstoffgase verbrenne.

B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

Das Princip des bei solchen Verbindungen einzuschlagenden Verfahrens ist im Allgemeinen folgendes: Man bestimmt in einer Portion der Substanz den Kohlenstoff als Kohlensäure, den Wasserstoff als Wasser, — in einer zweiten den Stickstoff im gasförmigen Zustande, als Platinsalmiak, oder durch Neutralisation des aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniaks, und findet den Sauerstoff aus dem Verlust.

Da die Gegenwart des Stickstoffs auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einen Einfluss ausübt, so haben wir in diesem Abschnitte nicht allein die Methode der Stickstoffbestimmung, sondern auch die Abänderungen zu betrachten, welche durch die Gegenwart des Stickstoffs bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig werden.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern.

§. 183.

1. Glüht man stickstoffhaltige Substanzen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, so entweicht mit der Kohlensäure und dem Wasserdampf ein Theil des Stickstoffs als Gas, ein anderer, sehr geringer, bei sehr sauerstoffreichen Körpern aber doch nicht unbedeutender Theil verwandelt sich in Stickoxydgas, welches von der im Apparate befindlichen Luft ganz oder theilweise in salpetrige Säure übergeführt wird. Würde man demnach bei stickstoffhaltigen Substanzen die oben (§. 175 etc.) beschriebenen Verfahrungsweisen ohne Weiteres beibehalten, so bekäme man einen zu hohen Gehalt an Kohlenstoff, indem im Kaliapparate

nicht allein die Kohlensäure, sondern auch die gebildete salpetrige Säure und ein Theil des Stickoxyds (welches sich mit Kali langsam in salpetrige Säure und Stickoxydul umsetzt) zurückgehalten würde. Man beseitigt diesen Uebelstand einerseits, indem man recht innig mischt, langsam verbrennt und — wenn möglich — chromsaures Bleioxyd, sowie die Mitanwendung chromsauren oder chlorsauren Kalis vermeidet, (denn bei ihrem Gebrauche und raschem Verbrennen ist die Stickoxydentwickelung bedeutender als bei der Anwendung reinen Kupferoxyds und bei langsamem Erhitzen des innigen Gemenges) andererseits, indem man eine um 12 bis 15 Cm. längere Verbrennungsröhre anwendet, dieselbe wie gewöhnlich füllt und alsdann eine 9 bis 12 Cm. lange, lockere Schicht blanker und feiner Kupferdrehspäne (§. 66. 7.) hineinbringt. Bei der Verbrennung erhitzt man dieselben zuerst zum Glühen und erhält sie darin während der ganzen Operation. In allen übrigen Stücken bleiben sich die oben beschriebenen Methoden gleich. — Die Wirkung des Kupfers beruht darauf, dass es im glühenden Zustande alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zerlegt in Sauerstoff, mit dem es sich zu Oxyd verbindet, und in reines Stickgas. — Da diese Wirkung nur von ganz glühendem Kupfer ausgeübt wird, so hat man Sorge zu tragen, dass der vordere Theil der Röhre immer gehörig im Glühen bleibe. — Da das metallische Kupfer, frisch reducirt, Wasserstoffgas, nach längerem Aufbewahren Wasserdampf an seiner Oberfläche verdichtet zurückhält, so muss dasselbe heiss — wie es aus dem auf 100° C. erhitzten Trockenschranke kommt — in die Röhre gebracht werden. Liebig empfiehlt, den Kupferdrehspänen durch Einpressen in eine Röhre cylindrische Form zu geben. Sie können so leicht und rasch in die Verbrennungsröhre gebracht werden.

2. Sollen stickstoffhaltige Körper in dem in §. 179 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so müssen Röhren von etwa 75 Cm. Länge angewendet werden. Der vordere Theil derselben wird alsdann ebenfalls mit einer 9 bis 12 Cm. langen Schicht blanker Kupferdrehspäne gefüllt. Man hat Sorge zu tragen, dass wenigstens der vordere Theil derselben sowohl während des Ausglühens im Luftstrom, als auch bei der Verbrennung unoxydirt bleibt. — Ist die Operation beendigt, so schliesst man den Sauerstoffhahn, sobald eine sichtbar fortschreitende Oxydation des metallischen Kupfers eintritt, und öffnet statt dessen den des Luftgasometers ein wenig, so dass die Röhre im langsamen Luftstrome erkaltet.

b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs sind, wie oben bereits angedeutet, zwei wesentlich verschiedene Methoden im Gebrauche. Nach der einen wird der Stickstoff im reinen Zustande abgeschieden, und sein Volum gemessen, — nach der anderen wird er in Ammoniak verwandelt, und dieses als Platinsalmiak oder durch Neutralisation bestimmt.

α. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum.

Die vielen Methoden, welche zur Erreichung des in Rede stehenden Zweckes in Vorschlag gekommen sind, lassen sich alle unter zwei Rubriken zusammenfassen. Die einen bezwecken das Auffangen der ganzen in einer gewogenen Portion der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge, — die anderen bestimmen bloss das relative Verhältniss zwischen dem entwickelten Kohlensäure- und Stickgas und lassen aus diesem die Menge des Stickstoffs berechnen, wozu also unter allen Umständen erfordert wird, dass man zuvor die Menge des Kohlenstoffs in der Substanz kenne. — Die auf das erstere Princip gegründeten Methoden nennt man *absolute* oder *quantitative*, die anderen *relative* oder *qualitative*. Ich hebe von beiden Arten diejenigen heraus, welche sich am leichtesten ausführen lassen und die genauesten Resultate liefern.

1. Relative Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 184.

aa. Nach Liebig*).

Dieselbe ist nur bei Substanzen anwendbar, die keine zu geringe Menge Stickstoff im Verhältnisse zu ihrem Gehalte an Kohlenstoff enthalten. Das Nähere siehe am Ende dieses Paragraphen. Zu ihrer Ausführung sind 6 bis 8 etwa 30 Centimeter lange, 15 Millimeter im Durchmesser haltende, genau graduirte Röhren von starkem Glase erforderlich, ferner ein hoher, oben erweiterter Cylinder von starkem Glase, siehe unten Fig. 114.

Man bringt in den hinteren Theil des 60 Cm. langen, hinten zugeschmolzenen Verbrennungsrohres eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, mischt alsdann etwa 0,500 Grm. der höchst fein gepulverten Substanz, deren Gewicht man nicht genauer zu kennen braucht, aufs Innigste mit einer die Röhre etwa zur Hälfte anfüllenden Menge Kupferoxyd, giebt die Mischung in die Röhre, bringt eine Schicht reines Oxyd darüber und füllt endlich den noch leeren Theil derselben mit Kupferdrehspänen an, so dass wenigstens ein 12 Cm. langes Stück mit solchen erfüllt ist. — Man verbindet die beschickte Röhre mit dem Gasleitungsrohr, legt sie in den Verbrennungsofen und umgiebt zuerst den vorderen Theil mit glühenden Kohlen, während man den, an welchem die Mischung liegt, durch einen Schirm schützt, dann schreitet man mit dem Erhitzen zur Mischung vor, indem man den Schirm je um 3 Cm. zurücksetzt. Wenn etwa $^1/_4$ derselben zerlegt, und somit durch die entstandenen Verbren-

*) Anleitung zur Analyse organischer Körper. Zweite Auflage. S. 66.

nungsproducte die atmosphärische Luft fast vollständig aus der Röhre getrieben ist, stürzt man über den Ausgang des unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohres eine von den mit Quecksilber ganz*) gefüllten graduirten Röhren, lässt dieselbe sich zu $^3/_4$ mit Gas füllen, hebt sie dann heraus, so dass der Rest des Quecksilbers ausfliesst, und schaut der Länge nach durch dieselbe. Ist nicht die geringste rothe Färbung des Gasinhaltes zu bemerken, so kann man sicher sein, dass den Gasen kein Stickoxydgas beigemengt war. (Diese Probe muss in der Mitte und gegen Ende der Operation wiederholt werden, wenn man volle Sicherheit über die Abwesenheit des Stickoxyds in allen Röhren haben will.) Nach diesem vorläufigen Versuche füllt man nun eine von den graduirten Röhren nach der anderen (Fig. 113), indem man die Erhitzung langsam und gleichmässig fortführt. Man muss zu dieser Arbeit entweder einen

Fig. 113.

Apparat haben, der das gleichzeitige Aufstellen von 6 bis 8 Röhren gestattet**), oder man muss sich von einem Gehülfen die gefüllten Röhren einstweilen halten lassen. Man merke sich, welche Röhre die erste, zweite, dritte u. s. w. bei der Füllung war. — Der vordere Theil des Verbrennungsrohres ist während der ganzen Operation in starkem Glühen zu erhalten.

Fig. 114.

Wenn sämmtliche Röhren gefüllt sind, bestimmt man das darin enthaltene Gasgemenge in einer nach der anderen auf folgende Art. Man taucht zuerst die Röhre einige Zeit in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder (Fig. 114) ganz ein, damit ihre Temperatur gleichförmig und mit der des Quecksilbers übereinstimmend werde, hebt sie alsdann so weit heraus, dass das Quecksilber innen und aussen in gleichem Niveau steht, liest ab (§. 13) und bemerkt das Volum. — Man lässt alsdann eine kleine Quantität Kalilauge aus der damit fast ganz angefüllten Pipette β in die Röhre treten, indem man vorsichtig in jene bläst, befördert die Absorp-

*) Um eine Röhre mit Quecksilber so zu füllen, dass keine Luftblase darin bleibt, giesst man dasselbe durch eine Trichterröhre ein, welche bis auf den Boden des zu füllenden Rohres reicht, kehrt die mit dem Finger verschlossene Röhre einmal um, so dass sich die grosse Luftblase mit etwaigen kleinen vereinigt, und füllt zuletzt auch den noch leeren Theil an.

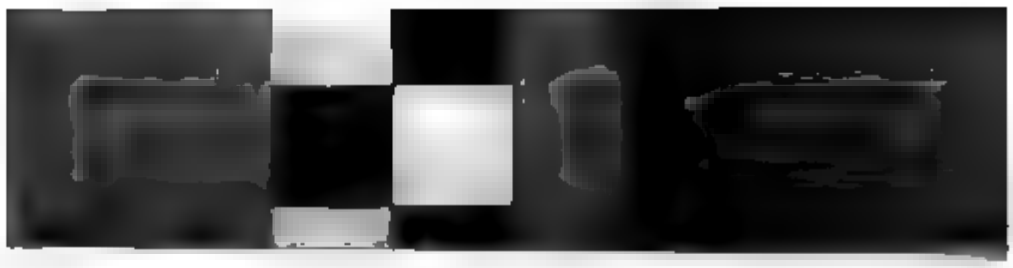
**) Ein solcher ist beschrieben und abgebildet in „Das chem. Laboratorium zu Giessen" von J. P. Hofmann. Heidelberg 1842.

tion der Kohlensäure, indem man, nach Entfernung der Pipette, die festgefasste Röhre in der Weise im Quecksilber auf- und abbewegt, dass man ihre Mündung an eine Seite des Cylinders fest anlegt, taucht zuletzt die Röhre wieder ganz unter, bringt wie oben das Quecksilber innen und aussen ins Niveau und liest ab. — (Den Druck, welchen die kleine Flüssigkeitssäule der Kalilauge ausübt, kann man ohne Weiteres vernachlässigen.) Wenn man die bei der zweiten Messung gefundene Zahl (das Stickgas) von der bei der ersten notirten (dem Stickgas + dem Kohlensäuregas) abzieht, so bekommt man das Volum der Kohlensäure. — Wenn man auf diese Art den Inhalt der einen Röhre bestimmt hat, reinigt man das Quecksilber durch Waschen mit ein wenig salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und Fliesspapier und geht zur zweiten Röhre über. — Man findet in der Regel, dass die Resultate der einzelnen Röhren ziemlich nahe übereinstimmen; in manchen Fällen jedoch, wenn nämlich die stickstoffhaltige Substanz vor der völligen Verbrennung in verschieden flüchtige Zersetzungsproducte zerfällt, erhält man bei den einzelnen Röhren nicht unbedeutende Differenzen. In der Regel nimmt man das arithmetische Mittel als das richtige Resultat an, und es ist als um so zuverlässiger zu betrachten, je weniger die Resultate der einzelnen Röhren von demselben abweichen. — Zeigen jedoch die ersteren Röhren einen auffallend grösseren Stickstoffgehalt als die späteren, so ist anzunehmen, dass die Luft noch nicht vollständig ausgetrieben war, und man nimmt in dem Falle dieselben nicht mit in Rechnung.

Das relative Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas drückt unmittelbar und ohne weitere Rechnung das Verhältniss der Aequivalente des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs aus, denn 1 Aeq. Kohlenstoff verbrennt ja in 2 Aeq. Sauerstoff, ohne dessen Volum zu verändern, und liefert demnach 2 Volumina Kohlensäure, — 1 Aeq. Stickstoff liefert aber ebenfalls 2 Volumina (also die gleiche Anzahl) Stickgas.

Gesetzt, wir hätten das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas gefunden, wie 4 : 1, so enthält die Verbindung auf 4 Aeq. Kohlenstoff $= 4 \times 6 = 24$, 1 Aeq. Stickstoff $= 14$. Hätten wir demnach in 100 Thln. 26 Thle. Kohlenstoff gefunden, so enthielte die Verbindung 15,17 Thle. Stickstoff, denn $24 : 14 = 26 : x$; $x = 15{,}17$.

Die eben besprochene Stickstoffbestimmung hat, weil die Luft nicht vollständig aus der Röhre entfernt wird, eine unvermeidliche Fehlerquelle, welche veranlasst, dass der Stickstoffgehalt immer ein wenig zu hoch ausfällt. Dieser Fehler lässt jedoch über das richtige Verhältniss nicht in Zweifel, wenn die Stickstoffmenge bedeutend ist; so sieht man auf der Stelle, wenn man gefunden hat 1 : 4,1, dass das wahre Verhältniss 1 : 4 ist. Bei relativ geringem Stickstoffgehalt jedoch werden die Resultate durch diesen Fehler trüglich, und die Erfahrung hat gezeigt, dass die Methode sich bei Substanzen nicht mehr anwenden lässt, die weniger als 1 Aeq. Stickstoff auf 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

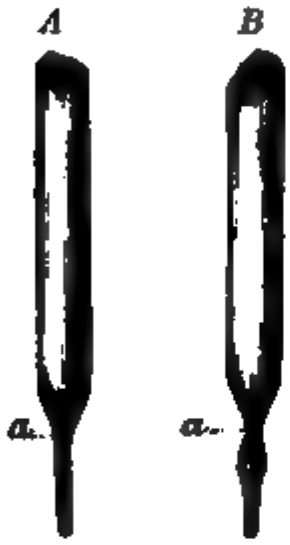


bb. Nach Bunsen*).

Die Methode giebt schärfere Resultate, kostet aber mehr Zeit und Mühe und erfordert auch grössere Geschicklichkeit, als die in aa. angegebene.

Man zieht zunächst eine etwa 38 Cm. lange, 2 Cm. weite Glasröhre von starkem schwer schmelzbarem Glas am einen Ende so aus, wie es Fig. 115 *A* darstellt, und verengt dann, sowie es die Fig. 115 *B* zeigt, die Stelle *a*. Die letztere Manipulation ist nöthig, um der Röhre die nöthige Widerstandsfähigkeit gegen den beim Glühen eintretenden, von innen nach aussen wirkenden Druck zu ertheilen. Der ausgezogene Theil muss überhaupt stark im Glase bleiben.

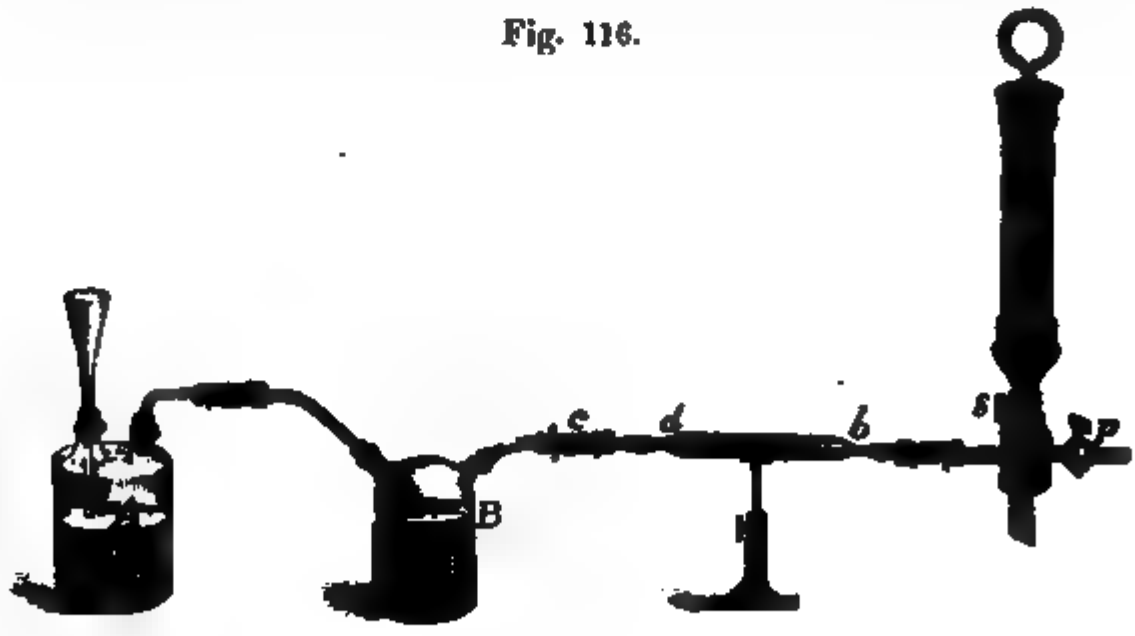
Fig. 115.



Nachdem die Röhre aufs Vollständigste gereinigt ist, wird ein inniges Gemenge von etwa 5 Grm. lockeren ausgeglühten Kupferoxyds mit 3 bis 5 Centigrm. der zu analysirenden Verbindung (die indess nicht genau abgewogen zu sein braucht) nebst einer kleinen Menge von reinen Kupferdrehspänen (§. 66. 7) in die Röhre gebracht. Man zieht alsdann auch deren anderes Ende, 17 bis 20 Cm. von dem bereits verengten Theile entfernt, in gleicher Weise aus wie es zuvor angegeben. — Flüchtige flüssige Körper werden am besten in einem an einer Seite oder auch an beiden Enden zugeschmolzenen Haarröhrchen in die Röhre gebracht.

Man verbindet jetzt die Röhre, so wie es die Fig. 116 zeigt, einerseits mit der mit Schwefelsäure halb gefüllten Kugel *B*, in welcher das

Fig. 116.



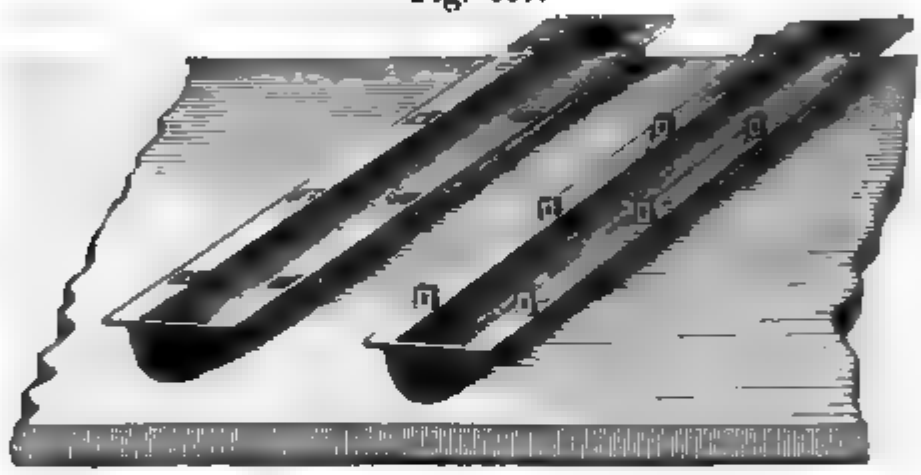
*) Siehe Kolbe's Abhandlung im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente zur ersten Auflage S. 200.

aus *A* sich entwickelnde Wasserstoffgas getrocknet wird, andererseits mit der Handluftpumpe, deren Hahn *p* geöffnet ist.

Wenn auf diese Weise das Wasserstoffgas (welches aus *p* austritt) lange genug durch den Apparat gestrichen ist, und man sicher sein kann, dass alle Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn *p*, öffnet *A*, klemmt *c* mit einer Klemmschraube zusammen, zieht den Stempel der Luftpumpe rasch in die Höhe und schliesst darauf den Hahn *s* sogleich wieder. Das Wasserstoffgas in der Röhre ist hierdurch verdünnt worden und man kann somit jetzt, ohne ein Aufblasen befürchten zu müssen, die Röhre bei *d* mit dem Löthrohre abschmelzen. Man evacuirt jetzt möglichst vollständig und schmilzt alsdann die Röhre auch bei *b* ab.

Da sich das so vorgerichtete Rohr beim Glühen auf gewöhnliche Art unfehlbar durch den Druck des Gases aufblasen würde, so bedient

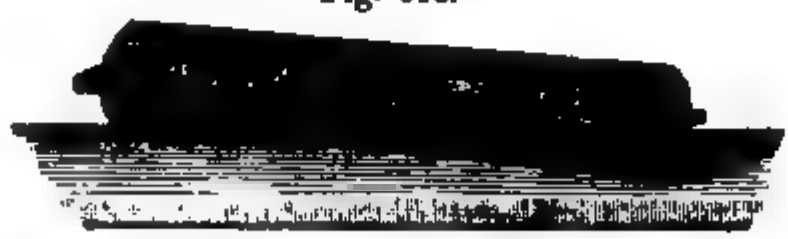
Fig. 117.



man sich der in Fig. 117 abgebildeten, aus starkem Eisenblech dargestellten Form.

Die beiden Hälften passen genau auf einander und umschliessen einen hohlen cylindrischen Raum von 30 Cm. Länge und 5 bis 6 Cm. Durchmesser. Man füllt beide mit frisch bereitetem Gypsbrei, dem man eine Handvoll zerschnittener Kuhhaare beimischt, drückt die Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Formhälfte ein, deckt die andere, sobald der Brei anfängt zähe zu werden, darauf und schliesst die Form mit kleinen eisernen Keilen (siehe Fig. 118). Die bauchige Wand jeder

Fig. 118.



Halbform hat 10 bis 12 Löcher, um den Wasserdämpfen etc. einen Ausgang zu gestatten.

Nachdem der Gyps vollständig erhärtet ist, wird die Form in einem geeigneten Ofen langsam zum dunkelen Rothglühen erhitzt. Sobald

der Geruch nach verbrannten Haaren nachläßt und die mit glühenden Kohlen ganz umlegte Form durch und durch glüht, bedeckt man die Kohlen mit Asche und setzt das Glühen auf diese Art noch eine halbe Stunde fort. Nach dem Erkalten nimmt man die Röhre vorsichtig heraus, sie muss matt und undurchsichtig sein und eine blasige Oberfläche besitzen, also völlig erweicht gewesen sein. Hat man zu viel Substanz angewandt oder ist die Temperatur zu hoch gewesen, so findet sie sich öfters an einer Stelle aufgeblasen. Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass der gasförmige Inhalt in einer mit Quecksilber gefüllten Messröhre (S. 26), in deren Wölbung man einen Wassertropfen gebracht hat (§. 16), aufgefangen wird. Das an und für sich schon feuchte Gas wird hierdurch mit Wasserdampf gesättigt. Es ist nicht nöthig, den ganzen Gasinhalt des Verbrennungsrohres in die Messröhre zu bringen, doch räthlich, ein möglichst grosses Gasvolumen zu der folgenden Analyse anzuwenden.

Man notirt jetzt Barometer-, Thermometer- und Quecksilberstand, schiebt dann eine befeuchtete, an einen Eisen- oder Platindraht angeschmolzene Kalihydratkugel ein und lässt durch sie das kohlensaure Gas absorbiren. Nachdem man durch Einschieben einer zweiten unbefeuchteten Kalihydratkugel das rückständige Stickgas getrocknet hat, wird es gemessen. Reducirt man die Volumina auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und trockenen Zustand, so erfährt man das relative Verhältniss der Volumina der Kohlensäure und des Stickgases und somit auch das der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz.

cc. Nach Marchand*), modificirt von Gottlieb**).

Man zieht ein langes Verbrennungsrohr hinten in eine offene Spitze aus und bringt erst einen Asbestpfropf, dann die Mischung von 0,1 bis 0,12 Grm. Substanz mit viel Kupferoxyd, ferner 6 Cm. reines Kupferoxyd, 12 bis 14 Cm. Kupferdrehspäne und endlich 6 Cm. gröblich gepulvertes geschmolzenes Chlorcalcium in die Röhre. Man verbindet jetzt die Röhre vorn mit einer rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsröhre, deren abwärts gehender Schenkel 80 Cm. lang ist, und leitet sodann durch die ausgezogene Spitze zwei Stunden lang getrocknetes Wasserstoffgas durch den Apparat; gegen Ende muss das Gasleitungsrohr unter das Quecksilber der Wanne tauchen. Man schmilzt nunmehr die Röhre hinten ab, erhitzt das reine Kupferoxyd (dessen Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet, wodurch ein Vacuum entsteht), stellt eine mit Quecksilber gefüllte Messröhre über das Ende der Gasleitungsröhre und schreitet dann zur Verbrennung. Man erhält 90 bis 100 CC. Gas, von denen man etwa die Hälfte zur Analyse, den Rest zur Prüfung verwenden kann, ob etwa

*) Journ. f. prakt. Chem. 41. 177.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 78. 241.

Stickoxydgas entstanden ist. Die von Gottlieb mitgetheilten Belege zeigen sehr befriedigende Genauigkeit *).

dd. Eine vierte Methode hat Simpson**) mitgetheilt.

Die Verbrennung wird mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgeführt. Das Nähere siehe in der Abhandlung.

2. Absolute Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

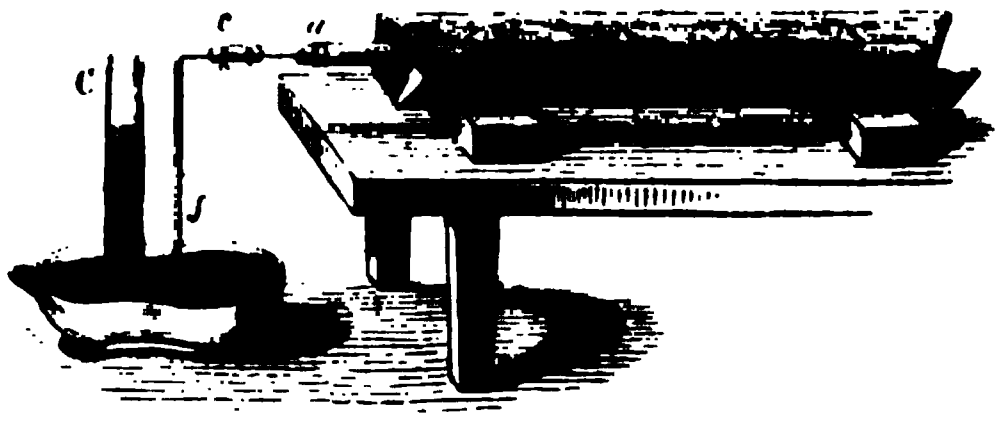
§. 185.

a. Nach Dumas.

Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. — Zu ihrer Ausführung ist ein graduirter Glascylinder von etwa 200 CC. Inhalt erforderlich, der unten durch eine mattgeschliffene Glasplatte verschlossen werden kann.

Man bringt in die etwa 70 bis 80 Cm. lange, hinten rund zugeschmolzene Röhre eine 12 bis 15 Cm. lange Schicht reines und trockenes doppelt-kohlensaures Natron, darauf eine 4 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dann das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz (0,300 bis 0,600 Grm., oder bei stickstoffarmen Substanzen mehr) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete und eine Schicht reines Oxyd, und endlich eine etwa 15 Cm. lange Lage Kupferdrehspäne ***). Die Röhre verbindet man sodann, nachdem man durch Aufklopfen einen Canal hergestellt hat, mit dem Gasleitungsrohre *cf* (Fig. 119), legt sie in den Verbrennungsofen und erhitzt allmählich, während man die Hitze durch einen Schirm von allen anderen Theilen der Röhre abhält, das hinterste Ende (etwa 6 Cm.) derselben zum Glühen. Das doppelt-kohlensaure Natron wird hierdurch zerlegt, die entweichende Kohlensäure treibt die in der Röhre befindliche Luft vor sich her und entfernt sie aus der Röhre. Wenn die Gasentwickelung eine Zeit lang im Gange ist, taucht man das Ende der Gasentwickelungsröhre unter Quecksilber, stürzt

Fig. 119.



*) Auf derselben Grundlage beruht das von Heintz (Journ. f. prakt. Chem. 55. 229) angegebene Verfahren zur absoluten Bestimmung des Stickstoffs.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 64.

***) Melsens (Annal. d. Chem. u. Pharm. 60. 115) empfiehlt Röhren von 1,10 bis 1,25 Meter Länge und füllt also: doppelt-kohlensaures Natron 10 Cm., gröberes Kupferoxyd 20 Cm., die mit feinem Oxyd zerriebene, dann mit gröberem gemischte Substanz 30 Cm., grobes Oxyd 30 Cm., metallisches Kupfer 20 Cm.

einen mit Kalilauge gefüllten Probecylinder darüber und rückt mit den glühenden Kohlen ein wenig vor. Werden die kommenden Gasblasen vollständig absorbirt, so ist alle Luft ausgetrieben, und man schreitet zur eigentlichen Verbrennung; im anderen Falle muss man das Entwickeln von Kohlensäure noch so lange fortsetzen, bis der genannte Punkt erreicht ist. — Man lässt alsdann das Gas in den graduirten Cylinder treten, welcher zu $^2/_3$ mit Quecksilber, zu $^1/_3$ mit starker Kalilauge angefüllt und in die Quecksilberwanne (mit Hülfe der mattgeschliffenen Glasplatte) umgestürzt ist*), erhitzt, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, zuerst den vordersten Theil der Röhre zum Glühen und schreitet alsdann langsam nach hinten vor. Zuletzt zersetzt man die andere Hälfte des doppelt-kohlensauren Salzes, so dass durch die entweichende Kohlensäure alles noch in der Röhre befindliche Stickgas in den Cylinder getrieben wird. Man wartet nunmehr, bis das Gasvolum, auch wenn man den Cylinder bewegt, nicht mehr abnimmt (bis demnach alle Kohlensäure absorbirt ist), und bringt denselben in ein grosses und hohes mit Wasser gefülltes Glasgefäss, indem man ihn bei dem Transporte mit einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen schliesst. Quecksilber und Kalilauge sinken im Wasser zu Boden und werden durch Wasser ersetzt. Man taucht die Glocke unter, bringt dann das Wasser innen und aussen ins Niveau, notirt das Gasvolum, die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, und berechnet nach vorhergegangener Reduction auf 0° und Normalbarometerstand und unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes aus dem erhaltenen Volum Stickgas dessen Gewicht (vergl. unten „Berechnung der Analysen"). — Die Resultate fallen in der Regel etwas zu hoch aus, und zwar etwa um 0,2 bis 0,5 Proc., was daher rührt, dass die Kohlensäure die dem Kupferoxyd adhärirende Luft auch bei langem Durchströmen durch die Röhre nicht absolut entfernt.

Sehr zweckmässig ist es, nach dieser Methode und mit denselben Materialien zuerst eine stickstofffreie Substanz zu verbrennen, z. B. reinen Zucker, ehe man zur gültigen Analyse schreitet. Man lernt auf diese Art die Grösse des Fehlers annährend kennen, dem man später ausgesetzt ist. Mehr als 1 bis $1^1/_2$ CC. unabsorbirbares Gas darf dabei nicht erhalten werden.

Bei irgend schwerer verbrennlichen Substanzen räth Strecker**), um sicher vollständige Verbrennung zu bewirken, dem zum Mischen zu

*) Das Füllen und Umstürzen des Cylinders vollbringt man also am besten: Man schüttet zuerst das Quecksilber hinein, entfernt die Luftblasen, die an den Wandungen hängen, wie gewöhnlich, giesst alsdann die Kalilauge ein, so dass noch ein etwa 2 Linien langes Stück frei bleibt, füllt dies mit reinem Wasser bis zum Ueberlaufen behutsam an, schiebt alsdann die matt geschliffene Glasplatte darüber, dreht um, taucht die Mündung unter das Quecksilber und schiebt die Glasplatte weg. Auf diese Art lässt sich die Operation leicht ausführen, ohne dass man sich die Hände mit der Lauge beschmutzt.

**) Handwörterbuch d. Chem. 2. Aufl. I. 878.

verwendenden Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zuzusetzen. Dieselbe verdampft beim Erhitzen und verbrennt gleich einem Sauerstoffstrome alle Kohle. An dem vorderen Theile der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

b. Nach Simpson*).

Die Grundlage dieser Methode, welche auf alle stickstoffhaltigen Körper angewandt werden kann und auch bei schwer verbrennlichen genaue Resultate liefert, ist die nämliche, wie die des Dumas'schen Verfahrens, in der Ausführung aber finden sich charakteristische Unterschiede. Die Kohlensäure, durch welche die Luft aus der Röhre getrieben wird, entwickelt man aus kohlensaurem Manganoxydul, — die Verbrennung wird auf Kosten von mit Kupferoxyd gemischtem Quecksilberoxyd ausgeführt, — das freie Sauerstoffgas wird durch glühendes Kupfer beseitigt, — das Gasgemenge fängt man in einem eigenthümlichen Apparate auf, entfernt in diesem die Kohlensäure durch Kalilauge und bringt dann das Stickgas zum Behufe der Messung in eine graduirte Röhre. Die Messung geschieht über Quecksilber.

Man wähle ein starkes Verbrennungsrohr von etwa 80 Cm. Länge und schmelze es an einem Ende zu. In dasselbe kommt zunächst eine Mischung von 12 Grm. bei 100° C. getrocknetem kohlensauren Manganoxydul und 2 Grm. Quecksilberoxyd. (Durch den Zusatz von letzterem wird die durch etwa eingemengte organische Substanzen etc. mögliche Bildung von Kohlenoxydgas sicher verhütet). Einen Zoll von dem Gemenge entfernt, bringt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest, so dass sich bei horizontaler Lage des Rohres ein hinlänglich weiter Canal bildet und auf diesen 1 Grm. Quecksilberoxyd. Man mischt alsdann die genau abgewogene Substanz, und zwar etwa 0,5 bis 0,6 Grm., mit dem 45fachen Gewicht eines Gemenges von 4 Thln. frisch ausgeglühtem Kupferoxyd und 5 Thln. Quecksilberoxyd, welches Gemenge man zuvor bereitet und getrocknet hat, und bringt die Mischung ohne Verlust in das Verbrennungsrohr. Der Mischungsmörser wird mit etwas reinem Kupferoxyd und etwas von der Oxydmischung nachgespült und Alles gleichfalls in das Rohr eingefüllt. Man schiebt nun wieder einen Asbestpfropf ein. Derselbe bleibt etwa 30 Cm. von dem ersten entfernt, die Mischung darf später keine zu dicke Lage bilden; hierauf, wie auch auf den Umstand, dass durch den Pfropf alle etwa noch in dem Rohre haftenden Theilchen der Mischung nach hinten geschoben werden, ist beim Einschieben des Asbests zu achten. Man füllt jetzt 6 bis 9 Cm. reines Kupferoxyd, dann — nach Einschiebung eines dritten Asbestpfropfs — 20 bis 24 Cm. metallisches Kupfer (durch Reduction körnigen Kupferoxyds im Wasserstoffstrome bereitet) ein**). Das Rohr wird jetzt vorn

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 74.

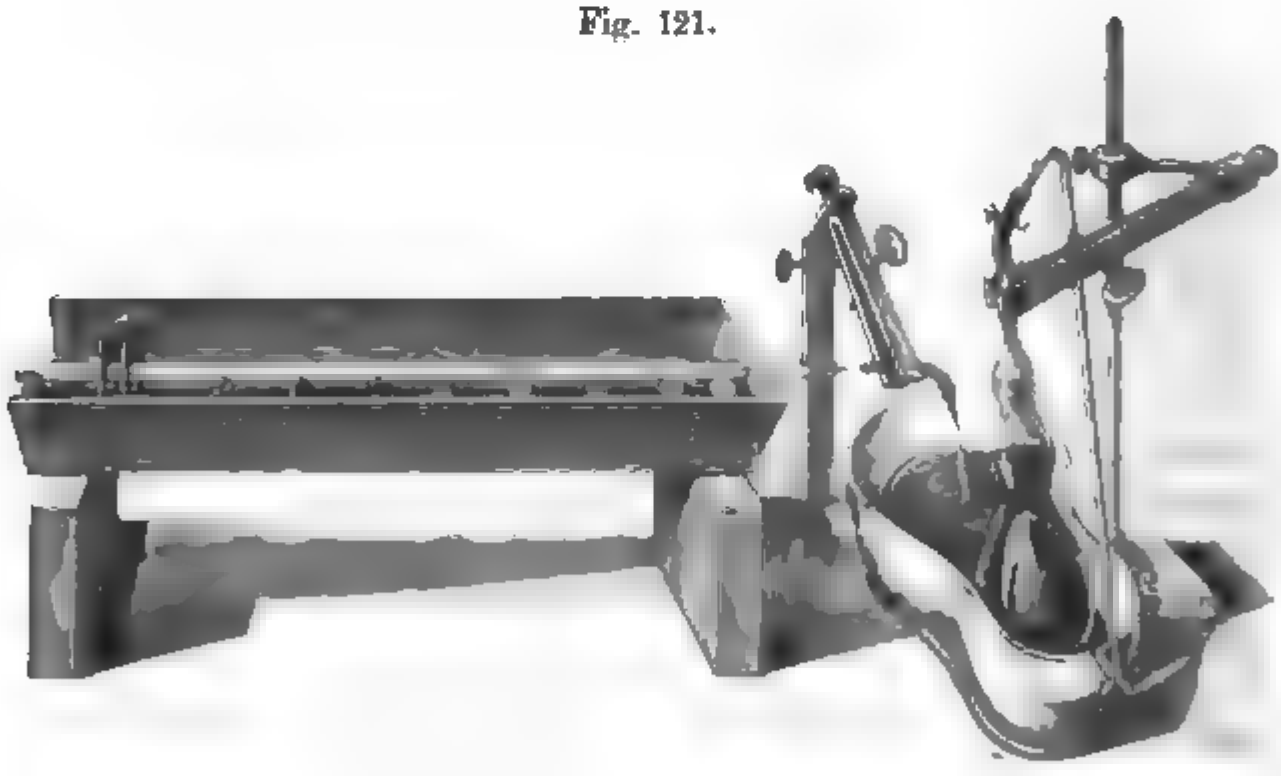
**) Ueber die Modificationen, welche bei der Füllung eintreten, wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, vergl. die Originalabhandlung S. 83.

ausgezogen und mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit einer in die Quecksilberwanne tauchenden, unten rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsröhre verbunden.

Nachdem durch Aufklopfen ein Canal hergestellt ist, legt man das Rohr in den Verbrennungsofen und rüstet jetzt zunächst den Apparat, in welchem das Gasgemenge aufgefangen werden soll. Derselbe ist in Fig. 120 dargestellt. Er fasse etwa 200 CC. und sei hinlänglich stark im Glase; der obere Theil habe 7 bis 8 Millimeter äusseren Durchmesser. Man schiebt ein 5 Cm. langes Rohr von dickem vulkanisirten Kautschuk über die Spitze, so dass es etwa 3 Cm. vorsteht, umbindet es fest mit einer Seidenschnur, schiebt dann ein an beiden Enden abgeschliffenes, 15 Millimeter langes Stückchen eines massiven Glasstabes ein, der denselben Durchmesser hat wie das Kautschukrohr, bis er die Spitze des Gefässes berührt und befestigt endlich in dem oberen Theile ein Gasleitungsrohr von sehr engem Lumen, von gleichem Durchmesser wie der Glasstab. Nachdem dieses festgebunden, umschnürt man auch die Stelle, an welcher der Glasstab liegt und stellt auf diese Art einen luftdichten Verschluss des Gefässes her. Ob derselbe wirklich luftdicht ist, prüft man, indem man das mit Quecksilber theilweise gefüllte Gefäss unter Quecksilber umkehrt, und beobachtet, ob dessen Stand nicht sinkt. Haben sich die Fugen als dicht erwiesen, so füllt man den Apparat mit Quecksilber und

Fig. 120.

Fig. 121.



16 bis 17 CC. concentrirter Kalilauge ganz an, kehrt ihn in der Wanne um und befestigt ihn, wie es die Fig. 121 zeigt.

Man schliesst jetzt die hintere Hälfte des kohlensauren Manganoxy-

duls durch einen Schirm ab, erhitzt dieselbe einige Minuten lang durch ein Paar Kohlen, bis die entwickelte Kohlensäure die Luft aus diesem Röhrentheile getrieben hat, nimmt dann die Kohlen wieder weg, und erhitzt jetzt nach und nach den Theil des kohlensauren Manganoxyduls vor dem Schirm und gleichzeitig auch das Kupfer und Kupferoxyd im vorderen Theile des Rohres zum Rothglühen. Der die Mischung enthaltende Theil des Rohres wird dabei durch Schirme geschützt. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufhört, führt man das Ende des Gasleitungsrohres, welches von Anfang an unter den Quecksilberspiegel tauchte, ohne es über diesen zu heben, in die Oeffnung des Gasapparates ein und erhitzt dann von vorn nach hinten langsam fortschreitend die Mischung. Während der ganzen Verbrennung muss nicht allein der vordere Theil des Rohres, sondern auch der das erschöpfte Mangansalz enthaltende, rothglühend erhalten werden.

Ist die Verbrennung zu Ende, so zersetzt man den Theil des Mangansalzes hinter dem Schirm und treibt durch die Kohlensäure alles Stickgas in den Gasapparat. Sobald die Gasblasen von der Kalilauge vollständig absorbirt werden, kann das Gasleitungsrohr entfernt werden.

Es gilt jetzt, den in dem Apparate aufgesammelten Stickstoff in die Messröhre zu übertragen. Zu dem Behufe wird ein Rohr von der in Fig. 120 angegebenen Gestalt mittelst eines durchbohrten Korks unter dem Quecksilber fest in den Tubulus des Gasgefässes eingepasst. Dass dabei nicht zugleich mit dem Korke Luft eintritt, verhindert man am besten durch Anfeuchten desselben mit Quecksilberchloridlösung. Jetzt wird Quecksilber in das Rohr gegossen, so dass sein Niveau beträchtlich höher steht als im Gasgefäss, und das Ganze 2 Stunden stehen gelassen, damit alle Kohlensäure vollständig absorbirt wird.

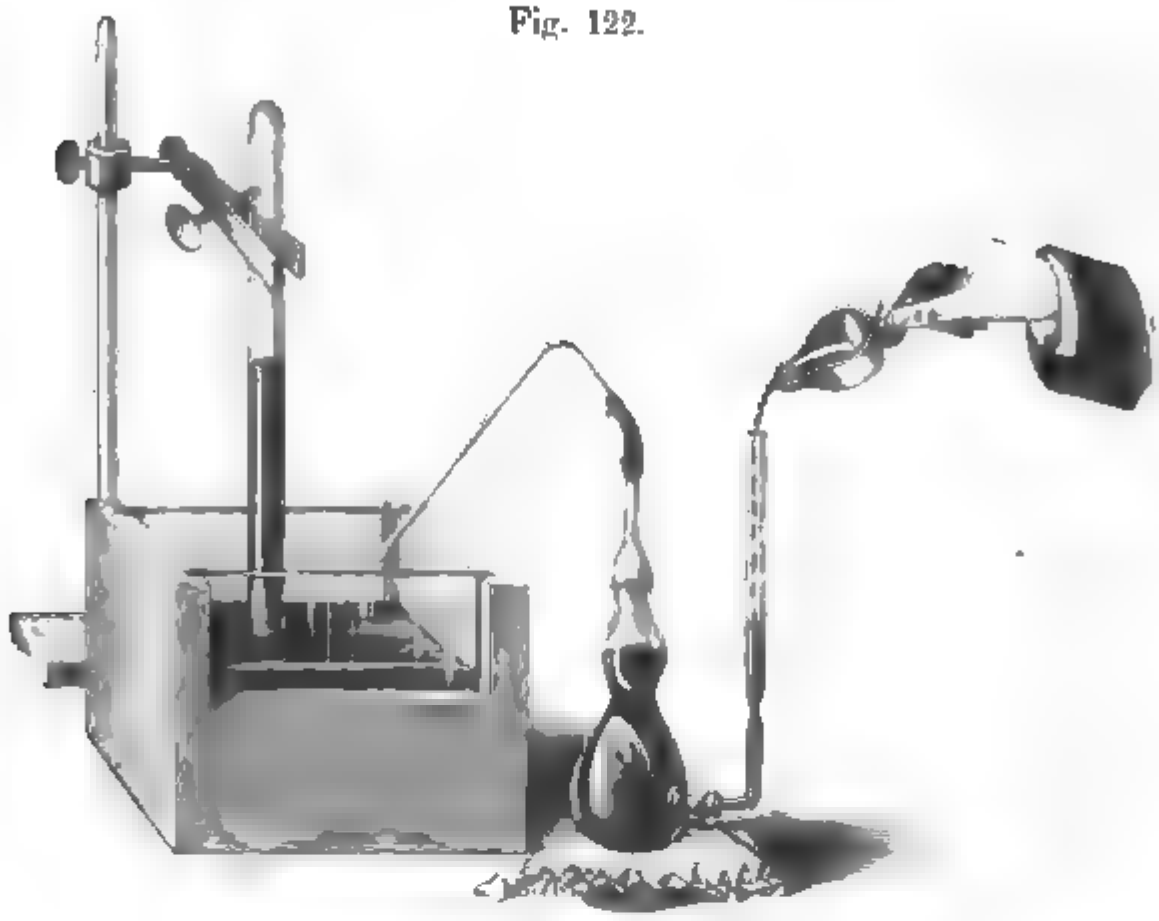
Mittlerweile füllt man die zum Messen des Stickgases bestimmte Röhre, nachdem man einen Tropfen Wasser darin abgestrichen hat, mit Quecksilber und kehrt sie um.

Das Ende der mit dem Gasapparate verbundenen Röhre wird jetzt unter die Messröhre gebracht, die Umschnürung des Glasstabes gelöst und Quecksilber in das aufrechtstehende Rohr gegossen (Fig. 122 a. f. S.).

Wenn das Gas auf diese Weise fast ganz übergetrieben ist, muss das Quecksilber tropfenweise zugesetzt werden, bis die Kalilauge in der Gasleitungsröhre eben sichtbar wird. Es bleibt auf diese Art genau so viel Stickgas ausser der Messröhre, als anfangs Luft (Inhalt des Gasleitungsrohres) in dieselbe eintrat. Beim Eingiessen des Quecksilbers muss man Sorge tragen, dass keine Luft mitgerissen wird. Man halte zu dem Ende das Rohr von Anfang an immer ziemlich voll und sorge schon bei der Wahl des eingeschobenen Glasstabes, dass das Gas nur mit beträchtlichem Widerstande durchgelassen wird. Nachdem Baro-

meter- und Thermometerstand notirt ist, misst man das feuchte Gas und

Fig. 122.



berechnet dann sein Gewicht. — Die Resultate, welche Simpson bei der Analyse von Alkaloiden, Salpeter und Chlorammonium erhielt, sind sehr befriedigend.

β. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Gewichte, nach Varrentrapp und Will.

§. 186.

Die zu beschreibende Methode ist bei allen Stickstoffverbindungen anwendbar, welche den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure, Untersalpetersäure etc. enthalten; sie beruht auf demselben Princip, auf welches die Prüfung organischer Körper auf Stickstoff (§. 172. 1. a.) gegründet ist, nämlich darauf, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Körper mit dem Hydrat eines Alkalimetalls das Hydratwasser dieses letzteren in der Art zerlegt wird, dass sein Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, welche sich mit dem Alkali verbindet, während sein Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit allem vorhandenen Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. — Bei sehr stickstoffreichen Materien, wie bei Harnsäure, Mellon etc., wird zu Anfange der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwendet. Ein Theil desselben tritt mit einer Portion des Kohlenstoffs der Materie zu Cyan zusammen, welches sich als solches, wohl auch als Cyansäure, mit dem Alkalimetall oder, im letzteren Falle

mit dem Alkali selbst verbindet. Als Endproduct erhält man jedoch, wie directe Versuche gezeigt haben, bei Ueberschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen auch in diesen Fällen allen Stickstoff als Ammoniak.

Da in allen organischen stickstoffhaltigen Körpern der Kohlenstoff im Verhältniss zum Stickstoff vorherrscht, so wird, wenn jener sich auf Kosten des Wassers oxydirt, immer eine Quantität Wasserstoff frei werden, die mehr als hinreichend ist, den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, z. B.:

$$C_2N + 4HO = 2CO_2 + NH_3 + H.$$

Der überschüssige Wasserstoff entweicht entweder frei, oder, indem er sich mit dem noch nicht oxydirten Kohlenstoff verbindet, je nach den Verhältnissen und der Temperatur, als Sumpfgas, ölbildendes Gas oder als Dampf leicht condensirbarer Kohlenwasserstoffe, welche Gase das Ammoniak gewissermaassen verdünnen. Da ein solcher verdünnter Zustand desselben zum Gelingen der Operation nothwendig ist, so mache ich hier gleich darauf aufmerksam, dass man denselben nach Belieben hervorrufen kann, indem man einer an Stickstoff reichen Substanz eine stickstofffreie, z. B. reinen Zucker, in geringerem oder grösserem Verhältniss zumischt. —

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht, indem man dasselbe in Salzsäure auffängt, den entstandenen Salmiak in Platinsalmiak überführt und diesen entweder geradezu wägt, oder aber glüht und seine Menge, beziehungsweise die des Ammoniaks oder Stickstoffs, aus dem erhaltenen metallischen Platin berechnet.

Manche stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natronkalk kein Ammoniak, sondern andere sauerstofffreie, stickstoffhaltige flüchtige Basen; so liefert Indigblau Anilin, so liefern Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin neue flüchtige Basen. — Alle diese flüchtigen Basen haben, ebenso wie das Ammoniak, die Fähigkeit, mit Salzsäure und Platinchlorid Doppelsalze zu liefern. Würde man diese Doppelsalze, in der Meinung sie seien Platinsalmiak, wägen und daraus den Stickstoff berechnen, so machte man natürlich einen grossen Fehler. Glüht man sie aber und berechnet den Stickstoff aus dem erhaltenen metallischen Platin, so wird jeder Fehler vermieden, indem diese Basen, ebenso wie das Ammoniak, in der Platinverbindung auf je 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthalten (Liebig). — Das Verständniss des weiteren Verfahrens (Auffangen und Bestimmen des Ammoniaks) bedarf keiner theoretischen Erläuterung.

aa. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die zum Abwägen der Substanz und zum Mischen dienenden §. 174 angeführten Gegenstände.

2. Ein Verbrennungsrohr. Dasselbe sei etwa 40 Ctm. lang, etwa 12 Mm. weit, hinten schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen,

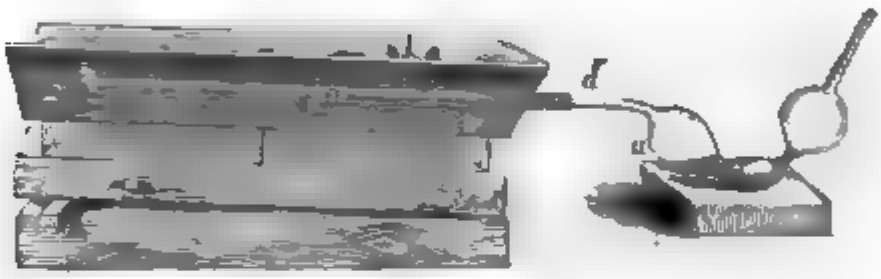
vorn mit rund geschmolzenem Rande (siehe §. 174. 3.). — Es kommt in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen zu liegen (§. 174. 12.).

3. Natronkalk (§. 66. 5.). Man erhitzt zweckmässig eine zur Füllung der Röhre hinreichende Portion in einer Platin- oder Porzellanschale ein wenig, so dass das Gemenge vollkommen trocken ist. Bei nicht flüchtigen Substanzen wendet man es am besten noch warm an.

4. Asbest. Man glüht eine kleine Portion desselben vor dem Gebrauch in einem Platintiegel aus.

5. Ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat. Derselbe kann gegenwärtig überallher käuflich bezogen werden. Fig. 123 zeigt seine Form. Man füllt denselben durch Eintauchen der Spitze in Salz-

Fig. 123.



säure von etwa 1,13 specif. Gewicht und Saugen am Ende *d*, oder auch mittelst einer Pipette so weit mit der Säure ab, dass der Stand der Flüssigkeit das in Fig. 123 angedeutete Niveau hat.

6. Ein weicher gut durchbohrter Kork, welcher die Verbrennungsröhre luftdicht schliesst, und in dessen Bohrloch die Röhre *d* des Kugelapparates genau passt.

7) Ein mit Kalihydrat gefülltes Saugrohr, welches vorn mit einem durchbohrten Korke geschlossen ist, in dessen Oeffnung die Spitze des Kugelapparates passt.

Die zur weiteren Behandlung der bei der Verbrennung zu erhaltenden Flüssigkeit nothwendigen Reagentien etc. führe ich hier nicht an, weil es nicht nothwendig ist, dass man dieselben beim Beginn des Versuches rüstet.

bb. *Ausführung.*

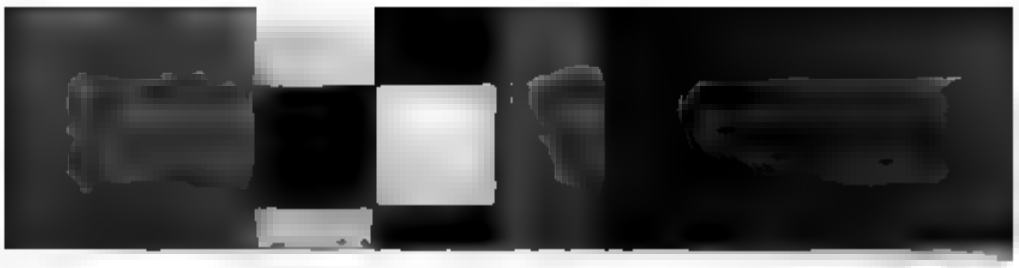
Man füllt die Verbrennungsröhre zur Hälfte mit Natronkalk, mischt denselben in dem völlig trockenen, wenn zulässig, etwas warmen Mischungsmörser nach und nach aufs Innigste mit der abgewogenen Substanz (vergl. §. 175), indem man alles heftige Drücken vermeidet, bringt etwa 3 Cm. Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt nach gewöhnlicher Weise die Mischung (etwa 20 Cm.), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten (5 Cm.), zuletzt reinen Natronkalk (12 Cm.), so dass etwa 4 Cm. der Röhre leer bleiben. Man verschliesst sodann die Röhre mit einem lockeren Asbestpfropfe, klopft sie zur Herstellung eines Canals auf, verbindet sie mittelst des Korkes mit dem

Kugelapparat und legt sie wie gewöhnlich in den Verbrennungsofen (siehe Fig. 123).

Man prüft jetzt zuerst, ob der Apparat luftdicht schliesst, indem man aus der Kugel *a* durch Daranhalten einer glühenden Kohle etwas Luft aus dem Apparate treibt und dann beobachtet, ob die Flüssigkeit beim Erkalten in der Kugel *a* höher zu stehen kommt als in dem anderen Schenkel, und ob diese Stellung constant bleibt, — umgiebt nachher zuerst den vorderen Theil der Röhre, alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre mit glühenden Kohlen und verfährt im Allgemeinen gerade so, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung (§. 175). — Man trage Sorge, den vorderen Theil der Röhre immer ziemlich heiss zu halten; hierdurch wird das Uebergehen flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit in der Salzsäure unangenehm ist, fast ganz verhütet. — Man halte den Stopfen hinlänglich warm, damit er kein Wasser und mit diesem Ammoniak zurückhalte. — Man leite den Gang der Verbrennung so, dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwickelung stattfindet. Es ist auch bei ziemlich rascher Entwickelung nicht zu befürchten, dass Ammoniak unabsorbirt entweiche, weit eher hat man ein Zurücksteigen der Salzsäure zu besorgen, welches unausbleiblich eintritt, so wie die Gasentwickelung aufhört, und welches leicht mit solcher Heftigkeit geschieht, dass die Salzsäure in die Verbrennungsröhre tritt, und somit die Analyse verloren ist. Bei sehr stickstoffreichen Verbindungen kann man diesem Uebelstande auch durch die grösste Sorgfalt beim Verbrennen nicht vorbeugen, indem die Begierde der Salzsäure, in den fast nur mit Ammoniakgas gefüllten Raum der Röhre zu steigen, allzu gross ist. Sehr leicht begegnet man demselben aber dadurch, dass man der Substanz beim Mischen eine etwa gleiche Menge Zucker beimischt, wodurch mehr permanente, das Ammoniak verdünnende Gase erzeugt werden.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht ist, und die Gasentwickelung völlig aufgehört hat (was eintritt, wenn alle auf der Oberfläche der Mischung ausgeschieden gewesene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weiss erscheint), kneipt man die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volum der letzteren an atmosphärischer Luft durch den Kugelapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak an die Salzsäure zu binden. Man bedient sich hierzu, um der sauren Dämpfe überhoben zu sein, des mit Kalihydrat gefüllten Saugrohres oder eines kleinen Aspirators. —

Hat man mit flüssigen stickstoffhaltigen Körpern zu thun, so wägt man dieselben in kleinen zugeschmolzenen Glaskugeln und verfährt mit diesen wie bei Kohlenstoffbestimmungen (§. 181), indem man statt des Kupferoxyds Natronkalk nimmt. Es ist bei Flüssigkeiten zweckmässig, etwas längere Röhren zu nehmen, als bei festen. — Am sichersten und geregeltesten geht die Operation von Statten, wenn man zuerst das vordere Drittheil der Röhre erhitzt und nun durch Erwärmen des hinteren



Endes die Substanz aus den Kugeln treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittleren Theile der Röhre, ohne dort zersetzt zu werden, und wenn man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwickelung zu bewerkstelligen. —

Nach beendigter Verbrennung entleert man den Kugelapparat durch seine Spitze in eine kleine Porzellanschale und spült denselben mit Wasser nach, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Haben sich flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter, um dieselben abzuscheiden. — Der salmiakhaltigen Flüssigkeit setzt man nunmehr reine*) Platinchloridlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze auf einem Wasserbade zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Alkohol und 1 Volum Aether. Nimmt die Flüssigkeit eine hochgelbe Farbe an, so kann man sicher sein, dass die Quantität des zugesetzten Platinchlorids hinlänglich war, im anderen Falle muss solches (am besten in alkoholischer Lösung) zugesetzt werden**). — Den ungelöst gebliebenen Platinsalmiak sammelt man endlich auf einem bei 100° C. getrockneten gewogenen Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung von Alkohol und Aether aus, trocknet und wägt ihn (vergl. §. 99. 2.). Das Wägen des getrockneten Filters geschieht zwischen zwei genau auf einander passenden, durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern. Der so erhaltene Platinsalmiak ist nicht immer schön gelb, sondern zuweilen dunkeler und braungelb. Dieses Verhalten beobachtet man namentlich bei schwer verbrennlichen, an Kohlenstoff sehr reichen Substanzen, weil bei diesen die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche beim Abdampfen die Salzsäure schwärzen, schwieriger zu vermeiden ist. Directe Versuche haben übrigens dargethan, dass diese dunkelere Farbe des Niederschlages keinen das Resultat merklich verändernden Einfluss hat. — Zur Prüfung, ob der Platinsalmiak rein war, kann man denselben nach §. 99. 2. in Platin verwandeln.

Die Resultate fallen sehr genau aus, in der Regel eher ein wenig zu gering, als zu hoch, etwa 0,1 bis 0,2 Proc., was daher rührt, dass in dem Absorptionsapparate Spuren des sich bildenden Salmiakdampfes nicht condensirt, sondern mit den permanenten Gasen weggeführt werden, wie

---

*) Enthält das Platinchlorid Chlorkalium oder Chlorammonium, so findet man zu viel, enthält es Salpetersäure, zu wenig Stickstoff. Der Gehalt an Salpetersäure schadet insofern, als beim Abdampfen Chlor entsteht, welches einen Theil des Ammoniaks zerstört. Man versäume nie, das Platinchlorid vor seiner Anwendung sorgfältig zu prüfen.

**) Da die Platindoppelsalze einiger der flüchtigen Basen, welche als Zersetzungsproducte mancher stickstoffhaltiger organischer Substanzen auftreten (s. oben), in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man, sofern solche zu vermuthen sind, statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist (*W. Hofmann*).

dies bei jeder Analyse wahrgenommen wird. Fällt das Resultat zu hoch aus, so rührt dies meist daher, dass das angewendete Platinchlorid nicht rein war.

γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot.

§. 187.

Das Wesen dieser Modification besteht darin, dass man das durch Glühen der Substanz mit Natronkalk erzeugte Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure auffängt und durch Neutralisation der noch freien Säure mittelst titrirter Natronlauge die Quantität der durch das Ammoniak gesättigten Säure und somit auch die Menge des Ammoniaks bestimmt (vergl. §. 99. 3.). —

Man bedient sich am bequemsten der Normal-Oxalsäure oder der Normal-Schwefelsäure (§. 215). 10 CC. derselben, enthaltend 0,63 krystallisirte Oxalsäure oder 0,40 Schwefelsäurehydrat und somit entsprechend 0,17 Ammoniak oder 0,14 Stickstoff, sind in der Regel ausreichend, wenn man von einer Substanz, welche 10 bis 20 Procent Stickstoff enthält, 0,5 Grm. verbrennt. Die Säure wird ganz in demselben Apparate vorgeschlagen, der in Fig. 123 abgebildet ist. Man bringt die genau abgemessene Menge in ein Becherglas, saugt soviel als möglich davon in den Kugelapparat, spült die Spitze ab, entleert nach der Verbrennung in dasselbe Becherglas, spült sorgfältig nach und neutralisirt dann. Die Natronlauge sei ganz frei von Kohlensäure. Ich verdünne sie gern so, dass etwa 3 CC. 1 CC. der Säure sättigen.

Dieses Verfahren ist namentlich für technische und agriculturchemische Untersuchungen höchst empfehlenswerth. Ist man auf das Titriren gut eingeübt und sind die Probeflüssigkeiten und Messgefässe richtig, so steht dies Verfahren dem in §. 186 beschriebenen an Genauigkeit wohl kaum nach.

C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen.

§. 188.

Wollte man versuchen, den Kohlenstoffgehalt derselben auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd zu bestimmen, so fiele derselbe zu hoch aus, indem — namentlich bei Anwendung von Kupferoxyd — ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrannt, und diese mit der Kohlensäure im Kaliapparat absorbirt würde. Um diesen Fehler zu vermeiden, bringt man daher zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 10 bis 20 Cm. langes, mit vollkommen trockenem Bleisuperoxyd angefülltes Rohr an.

Das Bleisuperoxyd absorbirt die schweflige Säure, indem es sich mit derselben in schwefelsaures Bleioxyd umsetzt, vollständig ($PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$), und in den Kaliapparat gelangt demnach nur die Kohlensäure. — In dem Chlorcalciumrohr bleibt keine schweflige Säure, wenn man dasselbe liegen lässt, bis sich das Wasser mit dem Chlorcalcium zu krystallisirtem Chlorcalcium verbunden hat. Es ist gut, dann noch etwas getrocknete Luft hindurchzusaugen. — Für die §. 185, 186 und 187 angeführten Methoden der Stickstoffbestimmung ist die Gegenwart von Schwefel ohne Einfluss. — Was die Bestimmung des Schwefels selbst betrifft, so wird derselbe stets als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die Ueberführung des Schwefels in diese Verbindung geschieht entweder auf trockenem oder auf nassem Wege. Beide Verfahrungsweisen führen sicher zum Ziele.

Enthält die schwefelhaltige Substanz auch Sauerstoff, so wird dieser aus dem Verluste gefunden.

a. Methoden auf trockenem Wege.

1. *Methode, welche sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in schwefelarmen, nicht flüchtigen Substanzen, z. B. in den sogenannten Proteïnkörpern, eignet*; nach Liebig.

Man bringt einige Stücke schwefelsäurefreies Kalihydrat (§. 66. 8. c.) in eine geräumige Silberschale, fügt $^1/_8$ reinen Salpeter zu und schmelzt beide unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammen. Nach dem Erkalten bringt man die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu, schmelzt über der Lampe, rührt mit einem Silberspatel um und setzt das Schmelzen bei verstärkter Hitze fort, bis die Masse weiss geworden, d. h. bis die anfangs ausgeschiedene Kohle verbrannt ist. Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas Salpeter in kleinen Portionen zu. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, übersättigt die Lösung in einem geräumigen, mit einer Glasschale bedeckten Becherglase mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag ist mit siedendem Wasser anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter aufs Beste auszuwaschen. Nach dem Glühen muss der schwefelsaure Baryt jedenfalls so behandelt werden, wie dies Seite 283 angegeben ist. Unterlässt man dies, so wird das Resultat fast immer zu hoch ausfallen.

2. *Methode, welche sich namentlich zur Analyse von nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Substanzen eignet, welche mehr als 5 Proc. Schwefel enthalten*; nach Kolbe*).

Man bringt in den hinteren Theil einer rund zugeschmolzenen 40 bis 45 Cm. langen Verbrennungsröhre eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht

*) Supplemente zum Handwörterbuch S. 205.

eines innigen Gemenges von 8 Thln. reinem, wasserfreiem kohlensauren Natron und 1 Theil reinem chlorsauren Kali, hierauf die abgewogene schwefelhaltige Substanz, dann wieder eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht desselben Gemenges, mischt die organische Verbindung mittelst des Mischdrahtes (Fig. 104, S. 490) innig mit dem Salzgemenge, so dass sie sich auf die ganze Masse gleichförmig vertheilt, und füllt zuletzt den noch übrigen Theil der Röhre mit wasserfreiem kohlensauren Kali oder Natron, dem nur wenig chlorsaures Kali zugesetzt ist, stellt dann durch geeignetes Aufklopfen der Röhre einen weiten Canal her, legt die Röhre in einen Verbrennungsofen, erhitzt den vorderen Theil derselben zum Glühen und umgiebt alsdann, langsam nach hinten fortschreitend, auch den mit glühenden Kohlen, welcher die Mischung enthält. — Bei sehr kohlehaltigen Substanzen ist es zweckmässig, in den hinteren Theil der Röhre noch einige Stückchen reines chlorsaures Kali zu bringen, damit alle Kohle verbrennt und die etwa gebildeten Verbindungen des Kalis mit niederen Oxydationsstufen des Schwefels vollkommen in schwefelsaures Salz verwandelt werden. Im Inhalte des Rohres bestimmt man die Schwefelsäure wie in 1.

3. *Methode, welche sich sowohl für nicht flüchtige, als namentlich auch für flüchtige Substanzen eignet;* von Debus*).

Man löst 1 Aeq. (149 Thle.) durch Umkrystallisiren gereinigtes saures chromsaures Kali mit 2 Aeq. kohlensaurem Natron (106 Thle.) in Wasser, verdampft zur Trockne, pulvert die citronengelbe Salzmasse ($KO, CrO_3 + NaO, CrO_3 + NaO\,CO_2$), glüht sie scharf in einem hessischen Tiegel und bringt sie noch warm in einen Kolben, wie ihn Fig. 101, S. 489 darstellt **). Von dem erkalteten Pulver bringt man eine 7 bis 10 Cm. lange Lage in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, schüttet darauf die Substanz und dann wieder 7 bis 10 Cm. des Salzgemenges. Man mischt mit dem Mischdrahte, füllt den noch leeren Theil des Rohres mit dem Salzgemenge und erhitzt dann die Röhre wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn das Ganze glüht, leitet man $^1/_2$ bis 1 Stunde lang einen langsamen Strom von trockenem Sauerstoffgas darüber. Nach dem Erkalten reinigt man die Röhre von Asche, zerschneidet sie über einem Bogen Papier in mehrere Stücke und übergiesst diese in einem Becherglase mit einer zur Lösung der Salzmasse genügenden Menge Wasser. Man setzt jetzt Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss, dann etwas Alkohol zu, erwärmt gelinde, bis die Auflösung schön grün geworden ist, filtrirt das durch die Verbrennung entstandene (schwefelsäurehaltige) Chromoxyd ab, wäscht es erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol aus,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 90.

**) Die Salzmasse ist vor Allem zu prüfen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Man reducirt zu dem Behufe eine Probe mit Salzsäure und Alkohol, setzt Chlorbaryum zu, lässt 12 Stunden stehen und beobachtet alsdann genau, ob sich keine Spur eines Niederschlages zeigt.

trocknet es, bringt es in einen Platintiegel, fügt die Filterasche hinzu, mischt mit 1 Thl. chlorsaurem und 2 Thln. kohlensaurem Kali (oder Natron) und glüht bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaures Kali. Die geschmolzene Masse löst man in verdünnter Salzsäure, reducirt durch Erwärmen mit Alkohol, fügt diese Lösung zu der vom Chromoxyd abfiltrirten Hauptlösung und fällt aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Debus erhielt bei Anwendung dieser Methode auf Substanzen von bekanntem Schwefelgehalt sehr befriedigende Resultate, so statt 100 Schwefel 99,76 und 99,50, — so statt 30,4 Schwefel im Xanthogenamid 30,2 etc.

4. *Methode, welche sich ebenfalls bei festen wie bei flüssigen flüchtigen Verbindungen anwenden lässt;* nach J. Russell*) (auf Bunsen's Vorschlag).

Man bringt in ein hinten zugeschmolzenes 40 Cm. langes Verbrennungsrohr zuerst 2 bis 3 Grm. reines Quecksilberoxyd, dann ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und reinem wasserfreien kohlensauren Natron, gemischt mit der Substanz. Den Rest des Rohres füllt man mit kohlensaurem Natron, dem man auch etwas Quecksilberoxyd zusetzt. Das offene Ende des Rohres verbindet man mit einem unter Wasser tauchenden Glasleitungsrohre, damit die Quecksilberdämpfe verdichtet werden. Vor dem Beginn des Erhitzens bringt man einen Schirm vor der Stelle an, wo die Substanz liegt, dann erhitzt man die vordere Portion stark und erhält diese Temperatur während der ganzen Analyse. Gleichzeitig erhitzt man einen anderen Theil des Rohres näher am Ende, aber nicht so stark, damit es abwechselnd im Rohre Stellen giebt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Ist der vor dem Schirme befindliche Theil rothglühend, so entfernt man den Schirm, heizt jetzt die Mischung in der Art an, dass die Zersetzung in 10 bis 15 Minuten beendigt ist und erhitzt zu gleicher Zeit die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen, zuletzt das reine Quecksilberoxyd am Röhrenende. Von Zeit zu Zeit ist das Gas zu prüfen, ob es freien Sauerstoff enthält. Den Inhalt des Rohres löst man in Wasser, setzt etwas Quecksilberchlorid hinzu, um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen, säuert mit Salzsäure an, oxydirt etwa gebildetes Schwefelquecksilber mit chlorsaurem Kali und fällt endlich die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — Die Resultate, welche J. Russell bei den Analysen von reinem Schwefel, Rhodankalium und Schwefelkohlenstoff erhielt, sind sehr befriedigend.

b. Methode auf nassem Wege.

Nach Beudant, Daguin und Rivot**) lässt sich der Schwefel in organischen Substanzen leicht bestimmen, indem man sie mit reiner Kalilauge erhitzt, 2 Volumina Wasser zusetzt und Chlor einleitet. Nach ge-

*) Journ f. prakt. Chem. 64. 230.
**) Compt. rend. 1853. 835. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 135.

schehener Oxydation fällt man die angesäuerte, durch Erhitzen von Chlorüberschuss befreite und filtrirte Lösung mit Chlorbaryum. Herr C. J. Merz hat in meinem Laboratorium diese Methode und daneben die in a. 1. beschriebene Liebig'sche bei der Analyse feiner Hornspäne angewandt. Sie erwies sich dabei als bequem und genau *).

Substanzen, welche Asche hinterlassen, in denen somit schwefelsaure Salze vermuthet werden können, muss man mit Salzsäure kochen und die filtrirte Lösung mit Chlorbaryum prüfen. Entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so muss der darin enthaltene Schwefel von dem abgezogen werden, welchen man nach einer der angegebenen Methoden gefunden hat; die Differenz bezeichnet alsdann die Menge, welche sich in organischer Verbindung befindet.

D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.

§. 189.

Mulder, welcher sich mit der Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen am meisten beschäftigt hat, empfiehlt dazu folgendes Verfahren:

Man löst eine gewogene Probe der Substanz durch Kochen mit Salzsäure, filtrirt wenn nöthig und bestimmt die darin etwa enthaltene Phosphorsäure nach der Methode Berthier's (§. 134. I. d.). Man kocht sodann eine zweite gewogene Portion der Substanz mit Salpetersäure und verfährt ebenso. Erhält man in beiden Fällen einen gleichen Procentgehalt an Phosphorsäure, so enthielt die Substanz nur Phosphorsäure; beträgt dagegen die bei dem zweiten Versuche erhaltene Menge mehr als die des ersten, so bezeichnet die Differenz die durch Einwirkung der Salpetersäure aus Phosphor entstandene, der in nicht oxydirtem Zustande in der Verbindung enthalten war. So fand z. B. Mulder im Caseïn sowohl bei Fällung der salzsauren wie der salpetersauren Lösung 3,5 Proc. Phosphorsäure, während er bei Albumin aus der salzsauren 0,35 Proc., aus der salpetersauren dagegen 0,78 Proc. erhielt.

Durch Einäschern und Prüfen der Asche kann man auf Phosphorgehalt nicht prüfen. Vitellin, das, mit Salpetersäure behandelt, 3 Proc. Phosphorsäure liefert, hinterlässt kaum 0,3 Proc. Asche (Baumhauer).

---

*) Nach der Liebig'schen Methode wurde in zwei Versuchen gefunden in 100 Thln. bei 100° C. getrockneten Horns 3,37 und 3,345 Proc., nach der von Beudant, Daguin und Rivot 3,31 und 3,33.

Auch die in §. 188. a. 1. 2. 4. und b. angegebenen Methoden lassen sich zur Bestimmung des Gesammt-Phosphors in organischen Substanzen benutzen.

E. Analyse von Chlor (Brom oder Jod) enthaltenden organischen Substanzen.

§. 190.

Beim Verbrennen derselben mit Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorür, welches sich bei einer auf gewöhnliche Weise angestellten Verbrennung in der Chlorcalciumröhre condensiren und so die Wasserbestimmung fehlerhaft machen würde. — Man beugt diesem und jedem anderen Fehler durch die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd vor, indem man genau nach §. 177 verfährt. Das Chlor wird alsdann in Chlorblei verwandelt und als solches in der Röhre zurückgehalten.

Verbrennt man mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, so wird das Kupferchlorür durch den Sauerstoff in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches letztere theils im Chlorcalciumrohre, theils im Kaliapparate zurückgehalten wird. — Städeler*) hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, den vorderen Theil der Röhre mit blanken, während der Verbrennung glühend zu erhaltenden Kupferdrehspänen zu füllen, damit diese das Chlor zurückhalten. Der Sauerstoffstrom ist zu unterbrechen, sobald die Drehspäne sich zu oxydiren beginnen. — Nach A. Völcker**) vermeidet man die genannte Chlorentwickelung leicht, wenn man dem Kupferoxyd $^1/_5$ Bleioxyd beimengt.

Was die Bestimmung des Chlors selbst betrifft, so geschieht dieselbe stets in der Art, dass man die Substanz mit Alkalien oder alkalischen Erden glüht, wobei alles Chlor als Chlormetall erhalten wird.

Da man durch Brennen von Marmor leicht chlorfreien Kalk erhalten kann, so wendet man vorzugsweise diesen zur Zersetzung an; doch muss man sich stets zuerst von der Abwesenheit des Chlors überzeugen. — Man bringt in eine etwa 40 Centimeter lange, hinten rund zugeschmolzene Verbrennungsröhre zuerst eine 6 Centimeter lange Schicht Kalk, dann die Substanz, fügt wieder eine 6 Centimeter lange Kalklage zu, mischt mit dem Mischdrahte, füllt die Röhre mit Kalk fast voll, klopft einen Canal und erhitzt wie gewöhnlich. Flüchtige Flüssigkeiten bringt man in kleinen Glaskugeln in die Röhre. Nach beendigter Zersetzung löst man den Kalk in verdünnter Salpetersäure und fällt mit Silberlösung (§. 141). Kolbe empfiehlt hierzu folgendes Verfahren. Man nimmt, nach beendeter Zersetzung, die Kohlen weg, verschliesst das offene Ende

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 69. 335.
**) Chem. Gaz. 1849. 245.

des Rohres mit einem Kork und steckt sie, von Asche völlig befreit, noch heiss, mit dem hinteren Theile zuerst, in ein mit destillirtem Wasser zu zwei Drittel gefülltes Becherglas, wodurch sie in viele Stücke zerspringt und sich ihres Inhaltes entleert. Da sich beim Glühen sehr stickstoffreicher Verbindungen Cyancalcium oder Cyannatrium bilden kann, so hat man nöthigenfalls eine Trennung des Chlor- und Cyansilbers nach §. 169. 6. b. vorzunehmen (Neubauer und Kerner*). — In chlorhaltigen Substanzen von saurem Charakter (z. B. der Chlorspiroylsäure) lässt sich das Chlor häufig auf einfachere Weise bestimmen. Man braucht sie nämlich nur in einem Ueberschusse von verdünnter Kalilauge zu lösen, die Lösung zu verdunsten und den Rückstand zu glühen, um alles Chlor in lösliches Chlormetall überzuführen (Löwig).

In derselben Weise, wie die organischen Chlorverbindungen, lassen sich auch die organischen Brom- und Jodverbindungen analysiren.

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten.

§. 191.

Bei organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, muss man natürlicher Weise zuerst den Gehalt an letzteren kennen, ehe man zur Kohlenstoff- etc. Bestimmung derselben schreiten kann, indem man ja im anderen Falle die Menge des in der Substanz enthaltenen organischen Körpers nicht kennt, dessen Bestandtheile die Kohlensäure, das Wasser etc. geliefert haben, und demnach nicht im Stande ist, die Quantität des Sauerstoffs aus dem Verluste zu bestimmen.

Sind die fraglichen organischen Körper Salze oder ähnliche Verbindungen, so bestimmt man ihre Basen nach den im vierten Abschnitt angegebenen Methoden, — sind hingegen die unorganischen Körper mehr oder weniger als Verunreinigungen zu betrachten, wie z. B. die Asche im Getreidemehl, so lässt sich die Menge in der Regel durch Verbrennen einer gewogenen Menge der Substanz in einem schief liegenden Platintiegel oder in der Platinschale unter Anwendung eines den Zug befördernden Cylinders (siehe Aschenanalyse) mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen. — Substanzen, welche schmelzbare Salze enthalten, lassen sich oft auch durch sehr lange fortgesetztes Glühen nicht vollständig verbrennen, weil die Kohle von dem geschmolzenen Salze gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Bei diesen erreicht man seinen Zweck am besten, indem man zuerst verkohlt, mit Wasser auslaugt und den Rückstand alsdann einäschert. Die wässerige Lösung muss natürlicher Weise auch verdampft und das Gewicht ihres Rückstandes dem der Asche zu-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 324. 344.

gezählt werden. (Vergleiche den Abschnitt „Aschenanalyse" im speciellen Theile.)

Hat man mit Verbindungen zu thun, deren Asche Kali, Natron, Baryt, Kalk oder Strontian enthält, und man verbrennt dieselben mit Kupferoxyd, so bleibt ein Theil der Kohlensäure bei den Basen zurück. Da diese Menge in vielen Fällen nicht constant ist, und die Resultate, auch abgesehen davon, genauer werden, wenn die ganze Quantität des Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgetrieben und gewogen wird, so setzt man der Substanz, ehe man sie mit Kupferoxyd mischt, Körper zu, welche in der Hitze die kohlensauren Salze zerlegen, z. B. Antimonoxyd, phosphorsaures Kupferoxyd, Borsäure (Fremy) etc., oder man verbrennt die Substanz nach §. 177 mit chromsaurem Bleioxyd unter Zusatz von $^1/_{10}$ saurem chromsauren Kali. Diese letztere Methode ist besonders zu empfehlen. Genaue Versuche haben dargethan, dass dabei keine Spur Kohlensäure bei den Basen zurückbleibt.

Wägt man die aschegebende Substanz in einem kleinen Porzellan- oder Platinschiffchen ab und operirt nach der oben §. 179. beschriebenen Methode, so lässt sich Asche, Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Portion bestimmen. Der erhaltenen Kohlensäure ist die zuzufügen, welche in der Asche enthalten ist; lässt sich diese nicht berechnen, wie bei kohlensaurem Alkali, so kann man sie mit Boraxglas bestimmen (§. 139. II. d.).

III. Aequivalentbestimmung der organischen Verbindungen.

Die Methoden, nach welchen man das Aequivalent organischer Verbindungen bestimmt, weichen je nach den Eigenschaften derselben wesentlich von einander ab. Im Allgemeinen lassen sich drei Verfahrungsweisen unterscheiden, die zu dem genannten Zwecke hinführen.

§. 192.

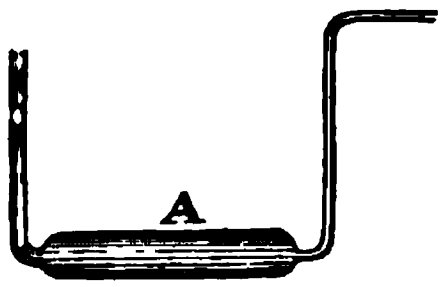
1. Man bestimmt die Menge eines Körpers von bekanntem Aequivalent, die sich mit der ihrem Aequivalente nach zu bestimmenden Substanz in einer gut charakterisirten Verbindung vereinigt findet.

Auf diese Weise bestimmt man das Aequivalent der organischen Säuren, der organischen Basen und vieler indifferenter Körper, welche die Fähigkeit haben, mit Basen Verbindungen einzugehen. — Wie aus den erhaltenen Resultaten das Aequivalent berechnet wird, werden wir unten bei „Berechnung der Analysen" sehen; hier sprechen wir nur von der Ausführung.

a. Bei *organischen Säuren* bestimmt man das Aequivalent am liebsten aus dem Silbersalz, weil man dabei fast immer sicher sein kann, dass man nicht mit einer basischen oder wasserhaltigen Verbindung zu thun hat, und weil die Analyse ausserordentlich einfach ist. — Nicht selten werden jedoch auch andere Salze, so namentlich die Blei-, Baryt-, Kalk-Verbindungen, angewendet. (Bei Bleiverbindungen muss man besonders darauf achten, dass man nicht basische Salze für neutrale hält, bei Baryt- und Kalk-Salzen hingegen, dass man nicht wasserhaltige Salze als wasserfrei betrachtet.) Die Ausführung dieser Bestimmungen ist im vierten Abschnitte bei den betreffenden Basen ausführlich besprochen.

b. Bei *organischen Basen*, welche mit Schwefelsäure, Salzsäure oder einer anderen leicht bestimmbaren Säure gut krystallisirbare Salze bilden, kann man das Aequivalent einfach dadurch bestimmen, dass man in einer abgewogenen Menge die Quantität der Säure nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. — Krystallisiren die Salze nicht, so bringt man, nach Liebig, eine abgewogene Menge des getrockneten Alkaloids in eine Trockenröhre (Fig. 124), bestimmt das Gewicht derselben, leitet längere Zeit einen langsamen Strom von wohlgetrocknetem salzsauren Gas, zuletzt (während man die Röhre auf 100° C. erhitzt, Seite 53 Fig. 29) Luft hindurch und bestimmt die aufgenommene Salzsäure aus der Gewichtszunahme der Röhre. — Zur Controle kann man die salzsaure Verbindung in Wasser lösen und das Chlor mit Silberlösung fällen. —

Fig. 124.



Auch aus den unlöslichen Doppelsalzen, welche man beim Fällen der salzsauren Basen mit Platinchlorid erhält, lässt sich das Aequivalent derselben bestimmen. Sie werden vorsichtig (§. 124) geglüht, und das zurückbleibende Platin gewogen.

c. Bei *indifferenten Körpern* hat man öfters keine andere Wahl, als das Aequivalent aus der Bleiverbindung zu bestimmen, indem manche dieser Körper mit anderen Basen entweder gar keine oder keine rein darstellbaren Verbindungen eingehen. Bleibt hierbei über den Werth des Aequivalents auch leicht ein Zweifel, weil sich das Bleioxyd oft in verschiedenen Verhältnissen mit den Substanzen verbindet, so ist die Analyse solcher Verbindungen doch stets von Interesse, weil man daraus erfährt, ob die Substanz sich als solche mit dem Bleioxyd verbindet, oder ob bei der Verbindung Wasser austritt.

Zuweilen gehen organische Substanzen auch mit Wasser feste und krystallisirbare Verbindungen ein, aus deren Analyse sich das Aequivalent derselben ableiten lässt.

§. 193.

2. Man bestimmt das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung.

Die Umrisse der sogleich zu beschreibenden, von Dumas erfundenen Methode sind folgende: Man wägt ein mit trockener Luft gefülltes Glasgefäss, dessen Inhalt später ermittelt wird, berechnet, wie viel die Luft wiegt, die es bei der Temperatur und dem Luftdrucke, bei denen die Wägung gemacht wurde, fasst, — zieht diese von dem ersterhaltenen Gewichte ab, und kennt somit das Gewicht des luftleeren Gefässes. — Man bringt alsdann die Substanz, deren Dampfdichte man bestimmen will, in überschüssiger Menge in den Ballon, setzt diesen so lange einer gleichmässigen, den Siedepunkt der Substanz übersteigenden Temperatur aus, bis der Körper gänzlich in Dampf verwandelt, und der Ueberschuss desselben nebst der zuvor im Ballon enthalten gewesenen Luft herausgetrieben ist, verschliesst sodann das Glasgefäss luftdicht, wägt es und zieht von dem erhaltenen Gewicht das des luftleeren Gefässes ab. Man kennt so das Gewicht des Dampfes bei gegebenem Volum und hat demnach die Anhaltspunkte zur Berechnung des specifischen Gewichtes desselben. Dass das Resultat nur dann richtig sein könne, wenn man das Volum der Luft und des Dampfes zuerst auf normalen Barometerstand und gleiche Temperatur reducirt, dass man demnach Barometer- und Thermometerstand kennen müsse sowohl bei der ersten Wägung wie beim Verschliessen des mit Dampf erfüllten Gefässes, bedarf keiner Erwähnung. —

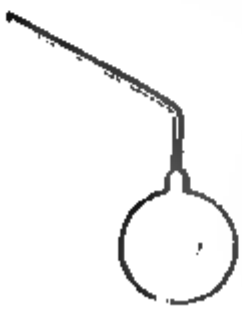
Diese Methode ist, wie sich von selbst versteht, nur bei den Körpern anwendbar, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen; sie liefert nur dann genaue Resultate, wenn man absolut reine Substanzen anwendet. — Wir beschreiben hier bloss die praktische Ausführung und verweisen hinsichtlich der Correction und Berechnung der Resultate, sowie in Betreff der Schlüsse, die man daraus auf die Zusammensetzung der Körper ziehen kann, auf „Berechnung der Analysen" §. 204.

a. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die Substanz. Man bedarf von derselben 6 bis 8 Gramm. Ihr Siedepunkt muss einigermaassen genau bekannt sein.

2. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse. Man nimmt einen gewöhnlichen Ballon aus reinem, blasenfreiem Glase von 250 bis 500 Cubikcentimeter Inhalt, spült ihn mit Wasser sauber aus, trocknet ihn vollkommen, pumpt ihn luftleer, lässt trockene Luft eintreten und wiederholt dies nochmals (hierzu dient der §. 175 Fig. 97 abgebildete Apparat). Man erweicht alsdann den Hals des Ballons nahe am Bauche vor der Lampe und zieht ihn in der Weise aus, dass man ein Gefäss von der in Fig. 125 dargestellten Form erhält.

Fig. 125.



Man schneidet die äusserste Spitze ab und schmelzt die Kanten über der Weingeistlampe ein wenig rund. — (Da diese Spitze später schnell und fest zugeschmolzen werden muss, so ist es sehr zweckmässig, das Glas

des Ballons in dieser Hinsicht erst kennen zu lernen, was am einfachsten geschieht, indem man versucht, die an dem abgezogenen ursprünglichen Halse des Ballons befindliche Spitze zuzuschmelzen; — lässt sich dasselbe nicht leicht bewerkstelligen, so ist der Ballon unbrauchbar.)

3. Ein eisernes oder kupfernes Kesselchen zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welcher der Ballon erhitzt werden soll (siehe Fig. 126, S. 530).

Was die Flüssigkeit in dem Kesselchen betrifft, so muss man eine solche wählen, die mindestens 30° bis 40° C. über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden kann. Mit Wasser oder Oel lassen sich alle Bestimmungen ausführen. Ein Chlorcalciumbad ist aber, wenn seine Temperatur (die sich bei völliger Sättigung bis 180° C. steigern lässt) hinreicht, angenehmer als ein Oelbad, weil sich der Kolben leichter reinigen lässt.

4. Ein Apparat zur Befestigung des Ballons. Man verfertigt sich denselben leicht selbst aus einem Stabe und Eisendraht. Derselbe wird bei der Operation in einen Retortenhalter gespannt, siehe Fig. 126 (a. f. S.)

5. Quecksilber, und zwar eine Quantität, welche mehr als hinreicht, den Ballon damit anzufüllen.

6. Eine genau calibrirte Messröhre von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt.

7. Weingeistlampe und Löthrohr.

8. Ein genaues Barometer.

9. Ein genaues Thermometer, welches entsprechend hoch steigen kann.

b. *Ausführung.*

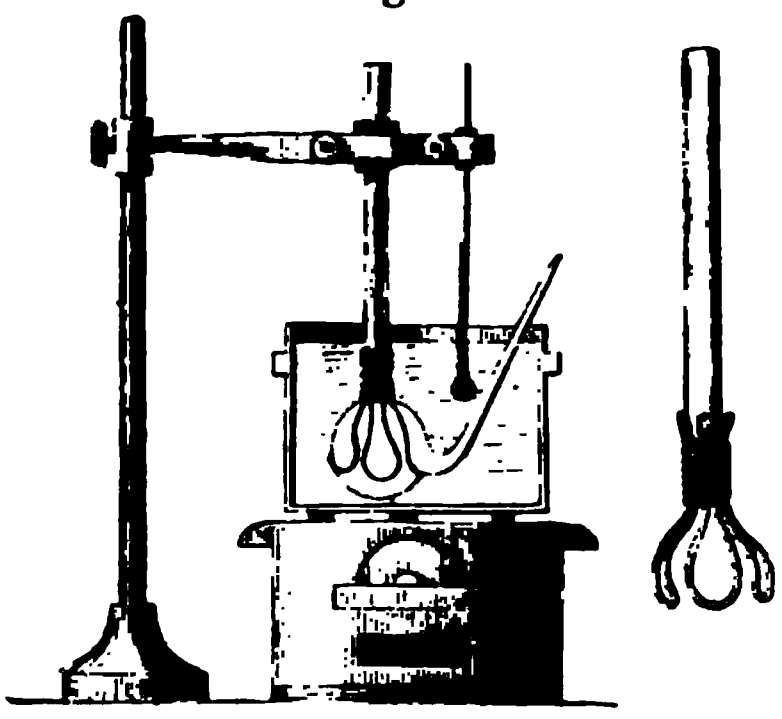
α. Man legt den Ballon auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Gleichzeitig stellt man ein Thermometer in das Gehäuse der Wage. — Den Ballon lässt man 10 Minuten auf derselben liegen und beobachtet, ob sich sein Gewicht gleich bleibt. Sobald es sich unverändert zeigt, notirt man die Temperatur, welche das daneben stehende Thermometer angiebt, sowie den Barometerstand.

β. Man erhitzt den Ballon gelinde und taucht seine Spitze in die, entweder an und für sich flüssige, oder durch gelinde Wärme geschmolzene, etwa 8 Grm. betragende Substanz tief ein. (Hat dieselbe einen hoch liegenden Schmelzpunkt, so muss man nicht bloss den Bauch des Kolbens, sondern auch dessen Hals und Spitze erwärmen, damit die eintretende Flüssigkeit in demselben nicht erstarre.) Sobald der Ballon sich abkühlt (was bei sehr flüchtigen Substanzen durch Auftröpfeln von Aether zu befördern ist), tritt die Flüssigkeit in denselben ein und breitet sich darin aus. Mehr als 5 bis 7 Grm. lässt man nicht hineintreten.

γ. Man erhitzt den Inhalt des Kesselchens (3) auf 40° bis 50° C. und befestigt alsdann den Ballon, wie auch ein Thermometer, in dem

so wie es Fig. 126 zeigt. Man steigert jetzt die Temperatur des Bades, bis sie den Siedepunkt der Substanz um 30 bis 40° C. übersteigt, und bemüht sich (bei einem Chlorcalcium- oder Oelbad), dieselbe zuletzt möglichst gleichförmig zu erhalten, was durch Regulirung des Feuers zu bewerkstelligen ist. Sobald die Temperatur im Kolben etwas über den Siedpunkt der Substanz gestiegen ist, strömt ihr Dampf aus der Spitze aus. Die Stärke des Stromes nimmt mit der Temperatur des Bades zu; allmählich aber lässt derselbe nach und zuletzt (etwa nach $^1/_4$ Stunde) hört er ganz auf. Sollte sich in der aus dem Bade hervorragenden Spitze ein wenig Dampf zu Tröpfchen verdichtet haben, so fährt man unter derselben mit einer glühenden Kohle einigemal hin und her, wodurch dieselben sogleich verflüchtigt werden. — Sobald endlich bei der gewünschten Temperatur völliges Gleichgewicht eingetreten ist, schmelzt man die Spitze mit Hülfe einer Weingeistlampe und eines Löthrohres rasch und vollständig zu und notirt unmittelbar darauf den Thermometerstand. — Die Gewissheit, dass die Spitze hermetisch verschlossen sei, erhält man, wenn man die aus dem Bade hervorragende Spitze durch Anblasen mit dem Löthrohr abkühlt. Von dem Dampfe verdichtet sich alsdann eine kleine Menge und diese bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Capillaranziehung in dem Ende der Röhre festgehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht. — Man beobachtet alsdann auch den Barometerstand noch einmal und notirt ihn, falls er sich seit der ersten Beobachtung verändert haben sollte.

Fig. 126.



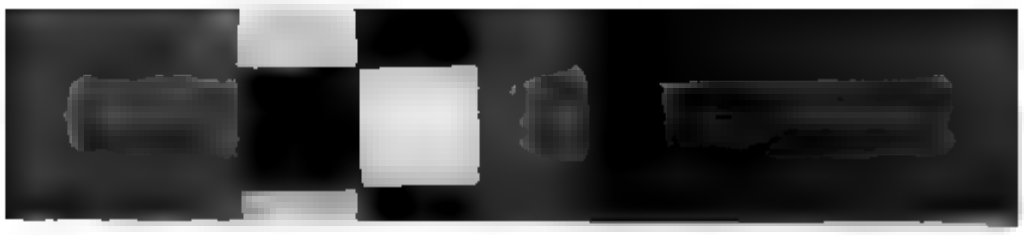
δ. Man nimmt den zugeschmolzenen Ballon aus dem Bade, wäscht ihn nach dem Erkalten aufs Sorgfältigste ab, trocknet ihn vollkommen und wägt ihn wie oben.

ε. Man taucht seine Spitze der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht unweit des Endes einen Feilstrich und bricht die Spitze ab. Alsobald stürzt das Quecksilber in den Ballon, indem durch Verdichtung des Dampfes ein luftleerer Raum in demselben entstanden ist. (Man legt hierbei den Bauch des Ballons in die hohle Hand und diese auf den Rand der Wanne.) Enthielt der Ballon beim Zuschmelzen keine Luft mehr, so füllt sich derselbe jetzt vollkommen mit Quecksilber, im anderen Falle bleibt eine Luftblase in demselben. In beiden Fällen misst man das im Ballon befindliche Quecksilber, indem man es in die graduirte

füllt man den Ballon also
...z beider Messung

...ch
...g,
...wird

...n sich m
...licin, oder
...t gut ableite
das Aequival
..., Basen, Haloge
...dlungsproducte
...verden kann, — o
...glichen Verbindung
...t als das richtige an,
... und der Zersetzungs
...estimmung greift demn
...n, da sich allgemein anw
...en, hier nicht weiter bes



Zweite Unterabtheilung.

Berechnung der Analysen.

§. 195.

Ebenso wie bei der praktischen Ausführung der Analyse Kenntnisse in der allgemeinen Chemie vorausgesetzt wurden, so setzen wir hier das Verständniss der allgemeinen stöchiometrischen Gesetze einerseits, sowie die Kenntniss der einfachsten Rechnungsarten andererseits voraus. — Es ist ein grosser Irrthum, wenn man glaubt, um chemische Berechnungen ausführen zu können, müsse man ein guter Mathematiker sein. Man mag die Versicherung hinnehmen, dass man mit klarer Ueberlegung, mit Kenntniss der Decimalbrüche und der einfachen Gleichungen alle gewöhnlicheren Berechnungen auszuführen im Stande ist. — Ich sage dies nicht etwa, um junge Chemiker und Pharmaceuten von dem höchst wichtigen Studium der Mathematik abzuhalten, sondern nur in der Absicht, Solchen, welche nicht Gelegenheit hatten, tiefer in diese Wissenschaft einzudringen, die Scheu zu benehmen, welche sie, wie mich die Erfahrung lehrte, häufig vor chemischen Berechnungen hegen. — Ich habe aus diesem Grunde alle im Folgenden anzustellenden Berechnungen auf möglichst verständliche Art und ohne Logarithmen ausgeführt.

I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung, und Darstellung des Gefundenen in Procenten.

§. 196.

Wie sich aus den in der „Ausführung der Analyse" beschriebenen Bestimmungs- und Trennungsmethoden ergiebt, werden die Körper, deren *Gewicht* man bestimmen will, zuweilen als solche, meistens aber in Ver-

bindungen von bekannter Zusammensetzung abgeschieden. — In der Regel pflegt man die Resultate auf 100 Thle. Substanz zu berechnen, weil man dadurch eine deutlichere Uebersicht über dieselben erhält. Wurden die Bestandtheile unverbunden ausgeschieden, so kann dies geradezu geschehen; hat man sie aber in einer Verbindung abgeschieden, so muss man aus dieser erst den gesuchten Bestandtheil berechnen.

1. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde.

a. *Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt wurden.*

§. 197.

Bei diesen ist die Berechnung so einfach, dass ich sie nur der Vollständigkeit wegen durch ein Beispiel erläutere.

Man hat Quecksilberchlorür analysirt und das Quecksilber als Metall abgeschieden (§. 118. 1). — 2,945 Grm. Quecksilberchlorür gaben 2,499 Grm. Quecksilber:

$$2{,}945 : 2{,}499 = 100 : x$$
$$x = 84{,}85$$

d. h. nach unserer Analyse enthalten 100 Thle. Quecksilberchlorür 84,85 Thle. Quecksilber und demnach 15,15 Chlor. —

Da man bereits weiss, dass das Quecksilberchlorür aus 2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Chlor zusammengesetzt ist, und die Aequivalentzahlen beider Elemente bekannt sind, so kann man hieraus die wahre procentische Zusammensetzung berechnen. — Analysirt man nun Substanzen von bekannter Zusammensetzung zur Uebung, so pflegt man, um die Genauigkeit der Analyse mit Leichtigkeit überschauen zu können, das gefundene und berechnete Resultat neben einander zu stellen, z. B.:

	gefunden	berechnet (vergl. §. 84 b.)
Quecksilber	84,85	84,95
Chlor	15,15	15,05
	100,00.	100,00.

b. *Bei Gasen, die gemessen wurden.*

§. 198.

Hat man ein Gas durch Messung bestimmt, so muss man, ehe man es auf Gewichtsprocente berechnen kann, wissen, welcher Gewichtsmenge das gefundene Volumen entspricht. Da man nun durch genaue Versuche

ermittelt hat, wieviel bestimmte Volumina eines Gases wiegen, so ist auch diese Rechnung eine einfache Regel de Tri-Aufgabe, sofern man Gelegenheit hat, das Gas unter denselben Umständen zu messen, auf welche sich das durch frühere Versuche gefundene Verhältniss des Volums zum Gewicht bezieht. — Die Umstände aber, welche hier in Betracht kommen, sind:

Temperatur und Luftdruck.

Ausserdem kann noch die

Spannung des Wasserdampfes

in Betracht kommen, sofern man sich des Wassers als Sperrflüssigkeit bedient hat oder überhaupt das Gas feucht gemessen wurde.

In der am Ende des Buches befindlichen Tabelle Nr. V. nun, in welcher angegeben ist, wieviel Gramm je 1 Liter der dort genannten Gase wiegt, ist eine Temperatur von 0^0 und ein Luftdruck von 0,76 Meter Quecksilber angenommen. Wir müssen demnach vor Allem sehen, wie man bei anderen Temperaturgraden und anderem Barometerstande gemessene Gasvolumina auf 0^0 und 0,76 Barometerstand zurückführt.

a. Reduction eines Gasvolums von beliebiger Temperatur auf 0^0 oder eine beliebige andere Temperatur zwischen 0^0 und 100^0 C.

Man nahm früher, wie bekannt, in Bezug auf die Ausdehnung der Gase folgende Sätze allgemein an:

1) Alle Gase dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichviel aus.
2) Die Ausdehnung eines und desselben Gases zwischen denselben Temperaturgrenzen ist unabhängig von seiner anfänglichen Dichtigkeit.

Wenngleich nun die Richtigkeit dieser Annahmen durch die genauen Untersuchungen von Magnus und von Regnault nicht völlig bestätigt wurde, so kann man sich bei Temperaturreductionen derjenigen Gase, welche bei Analysen am häufigsten gemessen werden, doch immer noch getrost an die alten Sätze halten, indem gerade für diese Gase die Ausdehnungscoëfficienten kaum von einander abweichen, und indem die Gase niemals unter bedeutend verschiedenem Drucke gemessen werden.

Als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdehnungscoëfficienten der Gase, d. h. als die Grösse, um welche sich Gase ausdehnen, wenn sie vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt werden, haben wir nach den eben genannten Untersuchungen

$$0{,}3665$$

anzunehmen. Demnach dehnen sich die Gase für jeden Grad des Celsius'schen Thermometers um $\frac{0{,}3665}{100}$, d. i. um 0,003665 aus.

Fragen wir somit, wieviel Raum nimmt 1 Cubikcentimeter Gas von 0° bei 10° C. ein, so finden wir

$$1 \times (1 + 10 \times 0{,}003665), \text{ d. i.} = 1{,}03665.$$

Fragt man, wieviel 100 CC. von 0° bei 10° C., so findet man

$$100 \times (1 + 10 \times 0{,}003665), \text{ d. i.}$$
$$100 \times 1{,}03665, \text{ d. i. } 103{,}66500.$$

Fragt man, wieviel 1 CC. von 10° C. bei 0°, so findet man

$$\frac{1}{(1 + 10 \times 0{,}003665)}, \quad \text{d. i.} = 0{,}965.$$

Wieviel sind 103,665 C.C. von 10° C. bei 0°?

$$\frac{103{,}665}{1 + (10 \times 0{,}003665)} = 100.$$

Fasst man die Berechnungsweisen allgemein, so lassen sie sich also ausdrücken.

Will man ein Gasvolum von einer niedrigeren Temperatur auf eine höhere berechnen, so sucht man zuerst, indem man zu 1 das durch Multiplication der Gradeunterschiede mit 0,003665 erhaltene Product addirt, die Ausdehnung für die Volumeinheit, und multiplicirt alsdann die so gewonnene Zahl mit der gegebenen Menge der Volumeinheiten. Reducirt man umgekehrt ein Gasvolum von höherer Temperatur auf ein solches von geringerer, so hat man die Menge der Volumeinheiten durch oben genannte Zahl zu dividiren; denn (man kann es sich so denken) durch Multiplication mit derselben kam sie ja auf die Grösse, in der sie uns erscheint.

β. Reduction eines Gasvolums von gewisser Dichtigkeit auf einen Barometerstand von 0,76 Meter oder einen beliebigen anderen.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Ein Gas nimmt demnach einen um so grösseren Raum ein, je geringer der Druck ist, der auf ihm lastet, und einen um so geringeren, je grösser dieser ist.

Gesetzt also, ein Gas nehme bei einem Druck von 1 Atmosphäre 10 CC. ein, so wird es bei einem solchen von 10 Atmosphären 1 CC. und bei einem von $^1/_{10}$ Atmosphäre 100 CC. einnehmen.

Nichts kann daher einfacher sein, als die Reduction eines Gases von gegebener Spannung auf den Normalbarometerstand (= 760 Millimeter Quecksilber) oder einen beliebigen anderen, z. B. den bei Gasanalysen öfters angewandten von 1000 Millimetern.

Nehmen wir an, ein Gas nehme bei einem Barometerstande von 780 Millimeter 100 CC. ein, wie viel wird es bei 760 einnehmen? Jedenfalls mehr, und zwar

$$760 : 780 = 100 : x$$
$$x = 102{,}68.$$

Wieviel betragen 100 CC. Gas, bei 750 Millimeter Quecksilberdruck gemessen, bei 760 Millimeter? Jedenfalls weniger; und zwar

$$760 : 750 = 100 : x$$
$$x = 98{,}68.$$

Wieviel sind 150 CC. bei 760 Mm. gemessen, reducirt auf einen Druck von 1000 Mm.:

$$1000 : 760 = 150 : x$$
$$x = 114.$$

γ. Berechnung eines mit Wasserdampf gesättigten Gases auf sein Volum in trockenem Zustande.

Es ist bekannt, dass das Wasser bei jeder Temperatur ein Bestreben hat, sich in Gas zu verwandeln. Die Grösse dieses Bestrebens (die Spannung des Wasserdampfes), welche einzig und allein von der Temperatur, nicht aber davon, ob das Wasser sich im leeren Raume oder aber in irgend einer Gasatmosphäre befindet, abhängig ist, pflegt man auszudrücken, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angiebt, welche dieser Spannung das Gleichgewicht hält. Die folgende Tabelle giebt die Grösse der Spannung für die Temperaturgrade an, welche bei Analysen vorzukommen pflegen (vergl. Magnus, Poggend. Annal. Bd. 61. S. 247).

Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.	Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Hat man demnach ein Gas über Wasser abgesperrt, so ist unter sonst gleichen Umständen sein Volum immer grösser, als wenn es durch Quecksilber abgesperrt wäre, indem eine der Temperatur des Wassers entsprechende Menge Wasserdampf sich dem Gase beimischt, und indem dessen Spannung einem Theile der das Gas zusammendrückenden Luftsäule das Gleichgewicht hält, so dass diese nicht ganz zur Wirkung kommen kann. Will man daher den wahren Druck kennen lernen, unter dem sich das Gas befindet, so muss man von dem scheinbaren den durch die Tension des Wasserdampfes in seiner Wirkung aufgehobenen Theil abziehen.

Gesetzt, wir hätten bei 759 Mm. Barometerstand und einer Temperatur des Sperrwassers von 15° C. 100 CC. Gas gemessen; welches Volum würde es im trockenen Zustande bei normalem Barometerstande einnehmen?

Die Spannung des Wasserdampfes ist nach der Tabelle bei 15° C. = 12,677, also befindet sich das Gas nicht unter dem scheinbaren Drucke von 759 Mm., sondern unter dem wirklichen von 759 — 12,677 d. i. von 746,323 Mm.

Nunmehr ist unsere Rechnung auf die in β. betrachtete zurückgeführt und wir sagen:

$$760 : 746{,}323 = 100 : x$$
$$x = 98{,}20.$$

Hat man nun durch die in α. und β. und respective γ. betrachteten Rechnungen das auf Gewichtsprocente zu berechnende Gas in die Verhältnisse gebracht, auf welche sich die Angaben der Tabelle V. beziehen, so braucht man nur statt des Volums das Gewicht zu setzen, um alsdann durch einfache Regel de Tri-Ansätze sein Ziel zu erreichen.

Wie viel Gewichtsprocente Stickstoff sind in einer analysirten Substanz, wenn 0,5 Grm. 30 CC. trockenes Stickstoffgas bei 0° und 760 Mm. geliefert haben?

In der Tabelle finden wir, dass 1 Liter (1000 CC.) Stickgas von 0° und 760 Mm. 1,25456 Grm. wiegt; wir setzen daher an:

$$1000 : 1{,}25456 = 30 : x$$
$$x = 0{,}0376,$$

und ferner:

$$0{,}5 : 0{,}0376 = 100 : x$$
$$x = 7{,}52,$$

demnach sind in der untersuchten Substanz 7,52 Gewichtsprocente Stickstoff enthalten.

2. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde, oder wenn eine Verbindung aus einem ihrer Bestandtheile bestimmt werden soll.

§. 199.

Hat man eine zu bestimmende Substanz nicht als solche, sondern in einer anderen Form gewogen oder gemessen, z. B. Kohlensäure als kohlensauren Kalk, — Schwefel als schwefelsauren Baryt, — Ammoniak als Stickstoff, — Chlor durch titrirte Jodlösung etc., so muss man, um die Rechnung auf die in 1. betrachtete zurückzuführen, die Quantität des gesuchten Körpers aus der Menge des Gefundenen berechnen.

Um diesen Zweck zu erreichen, kann man entweder einen Regel de Tri-Ansatz machen, oder man kann sich abgekürzter Methoden bedienen. —

Wir haben Wasserstoff als Wasser gewogen und 1,000 Grm erhalten; wieviel Wasserstoff ist darin?

Ein Aequivalent Wasser besteht aus:

1 Wasserstoff,
8 Sauerstoff,
9 Wasser.

Wir setzen demnach an:

$$9 : 1 = 1{,}000 : x$$
$$x = 0{,}11111 \ldots$$

Aus dem eben betrachteten Ansatze ergiebt sich folgende Gleichung:

$$\frac{1}{9} \times 1{,}000 = x$$

d. i. $0{,}11111 \ldots \times 1{,}000 = x$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser $\times$ 0,11111 .. = Wasserstoff.

Beispiel

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$517 \times 0{,}11111 = 57{,}444.$

Aus dem oben betrachteten Ansatz ergiebt sich ferner folgende Gleichung:

$$\frac{9}{1} = \frac{1{,}000}{x}$$

also $9 = \frac{1{,}000}{x}$

also $x = \frac{1{,}000}{9}$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser dividirt durch 9 = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$$\frac{517}{9} = 57{,}444.$$

Auf diese Art kann man für eine jede Verbindung constante Zahlen finden, mit denen sie multiplicirt oder dividirt werden muss, damit man den gesuchten Bestandtheil findet (vergl. Tab. III.).

So ergiebt sich z. B. der Stickstoff aus dem Platinsalmiak, wenn man denselben durch 15,96 dividirt, oder mit 0,06269 multiplicirt, so der Kohlenstoff aus der Kohlensäure, wenn man dieselbe mit 0,2727 . . . multiplicirt, oder durch 3,666 . . . dividirt.

Diese Zahlen sind schon bei Weitem nicht so einfach und bequem als die, welche wir beim Wasserstoff fanden; sie lassen sich deshalb nicht so gut auswendig behalten. Daher merkt man sich z. B. bei der Kohlensäure besser einen anderen allgemeinen Ausdruck, nämlich den:

$$\frac{\text{Kohlensäure} \times 3}{11} = \text{Kohlenstoff},$$

welcher aus dem Ansatz

22 : 6 = gefundene Kohlensäure : x

abgeleitet ist; denn

22 : 6 = 11 : 3.

Auf eine sehr einfache Art erreicht man den genannten Zweck auch mittelst der hinten angehängten Tab. IV. — Auf dieser Tabelle findet man die Menge des gesuchten Bestandtheils für jede Zahl der gefundenen Verbindung von 1 bis 9 und somit braucht man bloss diese Werthe zu addiren.

So finden wir z. B. bei Wasserstoff:

Gefunden.	Gesucht.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser.	Wasserstoff.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

Daraus ersehen wir also, dass in 1 Theil Wasser 0,11111 Theile Wasserstoff, — in 5 Theilen Wasser 0,55555 Theile Wasserstoff, — in 9 Theilen 1,00000 etc. enthalten ist.

Will man nun wissen, wieviel z. B. in 5,17 Wasser Wasserstoff ist, so findet man dies, indem man die für 5, für $^1/_{10}$ und für $^7/_{100}$ geltenden Zahlen zusammenzählt, also:

0,55555
0,011111
0,0077778
0,5744388.

Warum man die Zahlen in der angegebenen Weise und nicht etwa so

0,55555
0,11111
0,77778
1,44444

addiren müsse, ergiebt sich von selbst; denn auf letztere Art hätten wir ja die für 5, für 1 und für 7 geltenden Werthe zusammengezählt, das heisst, wir hätten gefunden, wie viel in $5 + 1 + 7 = 13$, nicht aber wie viel in 5,17 Wasser Wasserstoff enthalten ist. — Aus derselben Betrachtung ergiebt sich, dass man, um den Wasserstoff in 517 Wasser zu finden, die Komma also versetzen muss:

55,555
1,1111
0,77778
57,44388.

3. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente bei indirecten Analysen.

§. 200.

Aus dem Begriffe einer indirecten Analyse, welcher S. 374 festgestellt ist, geht zur Genüge hervor, dass man für die bei indirecten Analysen vorkommenden Rechnungen keine allgemein gültigen Regeln aufstellen könne. In jedem speciellen Falle muss sich der Verstand den richtigen Weg bahnen. Wir betrachten hier die Art der Berechnung bei den im fünften Abschnitte angeführten indirecten Scheidungen. Sie mögen als Beispiele dienen für etwaige andere.

a. *Indirecte Bestimmung des Natrons und Kalis.*

Dieselbe wird ausgeführt, indem man entweder die Summe der schwefelsauren Alkalien und die darin enthaltene Schwefelsäure, oder die Summe der Chlormetalle und das darin enthaltene Chlor bestimmt.

Die Berechnung kann nach verschiedenen Arten ausgeführt werden. Ich führe im Folgenden zwei derselben an.

α. Man habe gefunden 1,9761 Grm. schwefelsaures Natron + schwefelsaures Kali und darin 1,000 Grm. Schwefelsäure.

Erste Berechnungsart.

Wäre die Schwefelsäure = 1,000 Grm. nur an Kali gebunden, so würde die Menge des schwefelsauren Salzes betragen 2,17775, nach dem Ansatze:

$$40 : 87{,}11 = 1{,}000 : x \,.\, x = 2{,}17775.$$

Die Differenz zwischen dieser Zahl und der für die schwefelsauren Salze gefundenen, also 2,17775 — 1,9761 = 0,20165 rührt daher, dass in dem Gemenge ein Theil des schwefelsauren Kalis ersetzt ist durch schwefelsaures Natron. Dieser Theil ist proportional der gefundenen Differenz und wird einfach durch folgenden Ansatz gefunden:

die Differenz zwischen dem Aequivalent des KO, SO_3 und dem des NaO, SO_3 (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des schwefelsauren Natrons (71), wie die gefundene Differenz zu dem in dem Gemenge enthaltenen NaO, SO_3.

$$\begin{aligned} \text{Also} \quad 16{,}11 : 71 &= 0{,}20165 : x \\ x &= 0{,}8887 = NaO, SO_3, \\ \text{und } 1{,}9761 - 0{,}8887 &= 1{,}0874 = KO, SO_3. \end{aligned}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire die gefundene Schwefelsäure mit 2,17775, — ziehe von dem Producte ab die Summe der schwefelsauren Salze und multiplicire den Rest mit 4,4072, so findet man die Menge des schwefelsauren Natrons.

Zweite Berechnungsart.

Setzen wir K = schwefelsaures Kali und N = schwefelsaures Natron, so ergiebt sich die Gleichung:

$$\begin{aligned} K + N &= 1{,}9761 \\ \text{oder } K &= 1{,}9761 - N. \end{aligned}$$

In 1 Thl. schwefelsaurem Natron ist 0,56338, — in 1 Thl. schwefelsaurem Kali 0,45919 Schwefelsäure enthalten.

Die Quantität der in dem Gemenge von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali enthaltenen Schwefelsäure, d. i. 1,000 Grm., muss also gleich sein 0,56338 × der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Natron (d. i. × der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Natrons) + 0,45919 × der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Kali (d. i. × der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Kalis).

Wir bekommen so die zweite Gleichung:

$$(K \times 0{,}45919) + (N \times 0{,}56338) = 1{,}000$$

$$\text{oder} \quad K = \frac{1000 - (N \times 0{,}56338)}{0{,}45919}.$$

Setzt man jetzt statt K den oben dafür erhaltenen Werth, so bekommt man

$$1{,}9761 - N = \frac{1{,}000 - (N \times 0{,}56338)}{0{,}45919}$$

und bringt man den Nenner des Bruches weg:

$$(1{,}9761 \times 0{,}45919) - (N \times 0{,}45919) = 1{,}000 - (N \times 0{,}56338)$$

das ist

$$0{,}90741 - (N \times 0{,}45919) = 1{,}000 - (N \times 0{,}56338).$$

Bringt man jetzt die beiden N auf eine Seite, so erhält man

$$(N \times 0{,}56338) - (N \times 0{,}45919) = 1{,}000 - 0{,}90741,$$

oder

$$N = \frac{1{,}000 - 0{,}90741}{0{,}56338 - 0{,}45919} = \frac{0{,}09259}{0{,}10419} = 0{,}8887.$$

In dem Gemenge ist somit 0,8887 NaO, SO_3, folglich 1,9761 — 0,8887 = 1,0874 $KO.SO_3$.

Aus der genannten Entwickelung lässt sich nun folgende allgemeine Formel ableiten, wenn A gleich dem Gemenge, — N gleich dem darin enthaltenen NaO, SO_3, — K gleich dem darin enthaltenen KO, SO_3 und S gleich der darin enthaltenen SO_3 ist:

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}45919)}{0{,}10419}$$

und $K = A - N$.

Angenommen z. B., wir hätten schwefelsaures Kali + schwefelsaures Natron gefunden 20 Grm. und darin Schwefelsäure 10,5 Grm., wie viel ist von den einzelnen Salzen vorhanden?

$$N = \frac{10{,}5 - (20 \times 0{,}45919)}{0{,}10419}, \text{ d. i.}$$

$$= \frac{10{,}5 - 9{,}1833}{0{,}10419} = \frac{1{,}3162}{0{,}10419} = 12{,}63,$$

$$K = 20 - 12{,}63 = 7{,}37.$$

Also bestehen die 20 Grm. des Gemenges aus 12,63 NaO, SO_3 und 7,37 KO, SO_3. —

β. Man habe gefunden 3 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium und darin 1,6888 Chlor:

Aeq. des Chlors		Aeq. des KCl		Gefundenes Chlor.		
35,46	:	74,57	=	1,6888	:	x
		x	=	3,5514.		

Wäre alles Chlor an Kalium gebunden, so hätten die Chlormetalle 3,5514 wiegen müssen. Da sie weniger wiegen, ist auch Chlornatrium zugegen und zwar eine der Differenz, d. i. 3,5514 — 3,0000 = 0,5514, proportionale Menge, welche gefunden wird nach dem Ansatze:

Die Differenz der Aequivalente des KCl und NaCl (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des NaCl (58,46), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen Chlornatrium, also:

$$16{,}11 : 58{,}46 = 0{,}5514 : x$$
$$x = 2{,}000 \text{ NaCl}$$
$$\text{und } 3 - 2 = 1{,}000 \text{ KCl.}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire den Chlorgehalt des Gemenges mit 2,1029, — ziehe von dem Producte ab die Summe der Chlormetalle und multiplicire den Rest mit 0,36288, so findet man das im Salzgemenge enthaltene Chlornatrium.

Will man direct das Natrium und Kalium durch die Rechnung finden, so kann man sich folgender Formeln *) bedienen.

Kalium sei x, Natrium y, das Salzgemenge S, das gefundene Chlor A.

$$x = \frac{[(S - A) \cdot 1{,}54] - A}{0{,}63}$$

$$y = \frac{A - [(S - A) \cdot 0{,}91)}{0{,}63}$$

$$1{,}54 = \frac{Cl}{Na}$$

$$0{,}91 = \frac{Cl}{K}$$

$$0{,}63 = \frac{Cl}{Na} - \frac{Cl}{K}$$

b. *Indirecte Bestimmung des Strontians und Kalks.*

Dieselbe kann ausgeführt werden, indem man die Summe der kohlensauren Salze und die darin enthaltene Kohlensäure bestimmt (§. 154. 6). Gesetzt wir hätten gefunden 2 Grm. kohlensaure Salze und darin 0,7386 Kohlensäure:

Aeq. der CO_2		Aeq. des SrO,CO_2		Gefundene CO_2
22	:	73,67	=	0,7386 : x
		x	=	2,47335.

D. h. wäre alle Kohlensäure an Strontian gebunden, so hätten die kohlensauren Salze wiegen müssen 2,47335 Grm. Das Mindergewicht = 0,47335 ist proportional dem vorhandenen kohlensauren Kalk, und es ergiebt sich letzterer aus dem Ansatze:

Die Differenz der Aequivalente des SrO,CO_2 und des CaO,CO_2 (23,67) verhält sich zu dem Aequivalente des CaO,CO_2 (50), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen kohlensauren Kalk, also

$$23{,}67 : 50 = 0{,}47335 : x$$
$$x = 1$$

*) Bosse, siehe Otto's Lehrbuch II. 2. 928.

Also bestand obiges Gemenge aus 1 Grm. kohlensaurem [illegible] 1 Grm. kohlensaurem Strontian.

Aus der Auseinandersetzung lässt sich folgende abgekürzte [illegible] ableiten:

Man multiplicirt die gefundene Kohlensäure mit 3,3487, die Producte die Summe der kohlensauren Salze ab und multiplicirt mit 2,1123, so findet man den kohlensauren Kalk.

c. *Indirecte Bestimmung des Chlors und Broms* (§. 169.)

Gesetzt, das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber hat gewogen und die Gewichtsabnahme beim Ueberleiten des Chlors [illegible] Wie viel Chlor und wie viel Brom ist in dem Gemenge?

Hierbei hat man sich blos zu vergegenwärtigen, dass die Gewichtsabnahme nichts anderes ist, als der Unterschied im Gewichte zwischen dem zuerst da gewesenen Bromsilber und dem an seine Stelle gekommenen Chlorsilber, um ohne Mühe folgenden Ansatz zu verstehen: Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Chlorsilbers und Bromsilbers [illegible] sich zum Aequivalent des Bromsilbers = die gefundene Gewichtsabnahme zu x, d. i. zu dem in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilber, demnach in Zahlen:

$$44{,}507 : 187{,}942 = 0{,}1 : x$$
$$x = 0{,}42227.$$

In den 2 Grm. des Gemenges sind also 0,42227 Grm. Bromsilber, demnach $2 - 0{,}42227 = 1{,}57773$ Grm. Chlorsilber enthalten gewesen.

Als allgemeine Regel ergiebt sich aus dieser Entwickelung, dass man die gefundene Gewichtsabnahme nur mit $\frac{187{,}942}{44{,}507}$, d. i. mit 4,22[illegible] zu multipliciren brauche, um die Quantität des in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilbers zu finden. — Kennt man aber die Menge des Bromsilbers, so kennt man auch die des Chlorsilbers, und aus diesen Daten berechnet man alsdann nach 2. die Mengen und nach 1. die Gewichtsprocente des Broms und Chlors.

Anhang zu I.

Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen.

§. 201.

Wenn man bei der Analyse einer Substanz einen Bestandtheil aus dem Verlust bestimmt, d. i. wenn man seine Menge dadurch findet, dass man die Summe der übrigen von dem Ganzen abzieht, so ist es ersichtlich, dass man bei Berechnung auf Gewichtsprocente immer 100 als

: bekommen muss. Jeder Verlust oder Ueberschuss, den man bei ımung der einzelnen Bestandtheile erhalten hat, trifft hier den einen :m Verlust bestimmten Bestandtheil, daher solche Bestimmungen ınn hinlängliche Genauigkeit bieten, wenn die übrigen Bestandtheile ıtem Resultat bestimmt wurden. Die Genauigkeit wird, wie leicht sehen, um so grösser sein, je geringer die Anzahl der direct beıten Bestandtheile.

Hat man hingegen jeden Bestandtheil besonders bestimmt, so müsste bei absolut genauen Resultaten in der Summe der einzelnen die ge des Ganzen haben. Da aber, wie wir oben (§. 96) gesehen ha-, jede Analyse mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet ist, so wird ı in Wirklichkeit bei Berechnung auf Gewichtsprocente bald mehr, d weniger als 100 bekommen.

Auch in solchem Falle hat man die gefundenen Resultate geradezu zuführen.

So fand z. B. Pelouze bei der Analyse des chromsauren Chlorıliums:

Kalium	21,88
Chlor	19,41
Chromsäure	58,21
	99,50

So fand Berzelius bei Analyse des Uranoxyd-Kalis:

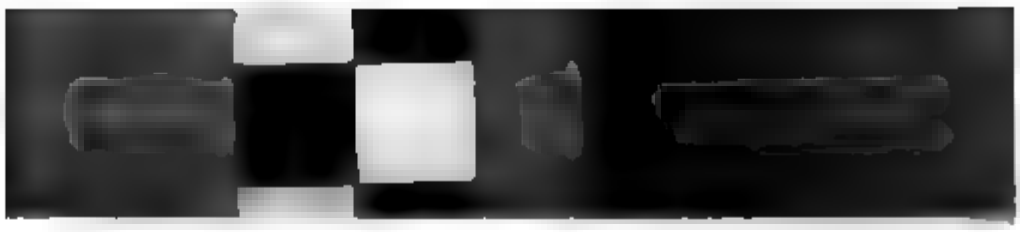
Kali	12,8
Uranoxyd	86,8
	99,6

So fand Plattner bei der Analyse des Magnetkieses:

	von Fahlun	von Brasilien
Eisen	59,72	59,64
Schwefel	40,22	40,43
	99,94	100,07.

Nicht zu gestatten ist es, den etwaigen Verlust oder Ueberschuss auf die sämmtlichen Bestandtheile nach Verhältniss zu vertheilen, weil er ja niemals von den einzelnen Bestimmungen in gleichem Maasse herrührt, und weil man durch solches Umrechnen Anderen die Möglichkeit benimmt, die Genauigkeit der Analyse zu beurtheilen. — Man braucht sich des Geständnisses nicht zu schämen, dass man etwas zu wenig oder zu viel bekommen hat, sofern der Verlust oder Ueberschuss innerhalb gewisser Grenzen liegt, die bei verschiedenen Analysen verschieden sind, und welche Kundige stets zu beurtheilen wissen.

Hat man eine Analyse zwei- oder mehrmal gemacht, so pflegt man in der Regel den mittleren Werth als das richtigste Resultat anzunehme-



Dass ein solcher um so mehr Vertrauen verdient, je weniger er von den einzelnen Resultaten (welche immer entweder vollständig oder wenigstens in Betreff des Maximums und Minimums angeführt werden müssen) abweicht, liegt auf der Hand.

Da die Genauigkeit einer Analyse nicht abhängig ist von der Menge der angewendeten Substanz, sofern man nur überhaupt nicht allzu geringe Mengen in Arbeit nahm, so hat man bei Bestimmung von Mittelwerthen diese unabhängig von den Mengen der zur Analyse verwendeten Substanz zu machen, d. h. man muss nicht die Substanzmengen einerseits und die Gewichte des darin bestimmten Bestandtheils andererseits addiren und auf diese Art den Procentgehalt bestimmen, sondern man muss aus jeder einzelnen Analyse den Procentgehalt berechnen, und aus diesen Resultaten das Mittel ziehen.

Gesetzt, eine Substanz AB enthielte 50 Proc. A. — Wir hätten bei zwei Analysen folgende Resultate erhalten:

1) 2 Grm. AB gaben 0,99 Grm. A.
2) 50 Grm. AB gaben 24,00 Grm. A.

Aus Analyse 1) ergiebt sich, dass AB enthält		49,50	Proc. A,
„ „ 2) „ „ „ „ „		48,00	„ „
	Summa	97,50	
	Mittel	48,75	„ „

Falsch wäre es, zu sagen:

$$2 + 50 = 52 \text{ AB gaben } 0{,}99 + 24{,}0 = 24{,}99 \text{ A},$$

also enthalten 100 AB . . . 48,06 A, — denn man sieht leicht ein, dass bei dieser Art der Berechnung der Einfluss der besseren Analyse 1) auf den Mittelwerth, wegen der verhältnissmässig geringen Substanzmenge, so gut wie vollständig vernichtet wird.

II. Aufstellung empirischer Formeln.

§. 202.

Wenn man eine Verbindung in Hinsicht auf ihre procentische Zusammensetzung kennt, so kann man dafür eine sogenannte empirische Formel finden, d. h. man kann das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile in Aequivalenten ausdrücken, in einer Formel, welche, wenn man sie wieder auf Gewichtsprocente berechnet, Zahlen giebt, die mit den gefundenen ganz oder nahezu übereinstimmen. — Auf die Aufstellung solcher empirischen Formeln bleiben wir bei allen den Substanzen beschränkt, bei welchen sich das Aequivalent nicht bestimmen lässt, z. B. bei Mannit, Holzfaser, bei allen gemengten Substanzen etc.

Das Verständniss des sehr einfachen Verfahrens wird sich aus folgenden Betrachtungen ohne Mühe ergeben.

Wenn man in Kohlensäure die relative Anzahl der Aequivalente finden wollte, wie würde man verfahren?

Man würde sagen:

Das Aequivalent des Sauerstoffs verhält sich zu der Sauerstoffmenge im Aequivalent der Kohlensäure, wie sich 1 verhält zu x, d. i. zu der Anzahl der Sauerstoffäquivalente in der Kohlensäure, also

$$8 : 16 = 1 : x.$$
$$x = 2.$$

Auf dieselbe Art würde man die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente finden durch den Ansatz:

6	:	6	= 1 : x
(Aeq. des C)		(Kohlenstoff in 1 Aeq. Kohlensäure)	

$$x = 1.$$

Setzen wir jetzt den Fall, wir wüssten das Aequivalent der Kohlensäure nicht, sondern nur die procentische Zusammensetzung,

27,273	Kohlenstoff
72,727	Sauerstoff
100,000	Kohlensäure,

so muss sich doch das relative Verhältniss der Aequivalente herausstellen, wenn wir auch irgend eine beliebige Zahl als Aequivalent annehmen, z. B. 100.

Machen wir nun unter dieser Voraussetzung die obigen Ansätze, so bekommen wir:

8	:	72,727	= 1 : x
(Aeq. des O)		(Sauerstoffmenge im angenommenen Aeq. 100)	
		x	= 9,0910,

und ferner

6	:	27,273	= 1 : x
(Aeq. des C)		(Kohlenstoffmenge im angenommenen Aeq. 100)	
		x	= 4,5455,

Wir sehen, die Zahlen, welche das Verhältniss der Sauerstoff- und Kohlenstoffäquivalente ausdrücken, haben sich geändert, das Verhältniss aber ist geblieben; denn

$$4{,}5455 : 9{,}0910 = 1 : 2.$$

Allgemein lässt sich demnach das Verfahren also ausdrücken:

Man nimmt eine beliebige Zahl, am bequemsten 100, als Aequivalent der Verbindung an, und sucht, wie oft die Aequivalentzahl eines jeden Bestandtheiles in der Menge desselben Bestandtheiles enthalten ist, welche sich für das angenommene Aequivalent der Verbindung ergiebt.

Hat man auf diese Art die das Verhältniss ausdrückenden Zahlen gefunden, so ist, wenn man will, die empirische Formel schon fertig. Man pflegt sie jedoch der Uebersichtlichkeit wegen auf den möglichst einfachen Ausdruck zu bringen.

Nehmen wir nun ein etwas complicirteres Beispiel vor, z. B. die Berechnung der empirischen Formel für Mannit.

Die procentische Zusammensetzung des Mannits ist:

39,56 Kohlenstoff
7,69 Wasserstoff
52,75 Sauerstoff
100,00.

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

6	:	39,56	=	1 : x
		x	=	6,593
1	:	7,69	=	1 : x
		x	=	7,690
8	:	52,75	=	1 : x
		x	=	6,593

Wir haben nunmehr, wenn wir wollen, schon die empirische Formel für den Mannit, nämlich:

C 6,593, H 7,690, O 6,593.

Man sieht auf den ersten Blick, dass die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffäquivalente gleich ist, und es fragt sich jetzt, ob man die gefundenen Verhältnisse nicht durch kleinere Zahlen ausdrücken könne.

Diese Frage wird durch ein einfaches Rechenexempel beantwortet, welches auf verschiedene, am bequemsten aber auf folgende Weise angesetzt werden kann:

$$6{,}593 : 7{,}690 = 60 : x$$

(statt 60 könnte jede andere Zahl als drittes Glied der Proportion gesetzt werden, aber die genannte ist sehr passend, weil die meisten Zahlen darin aufgehen)

$$x = 70.$$

Wir haben demnach als einfachere Formel

$$C_{60}\ H_{70}\ O_{60} = C_6\ H_7\ O_6.$$

Die oben aufgeführte procentische Zusammensetzung des Mannits war die berechnete, also blieb über die Formel kein Zweifel. Nehmen wir jetzt die Resultate einer wirklichen Analyse desselben.

Oppermann erhielt von 1,593 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 2,296 Kohlensäure und 1,106 Wasser. Daraus berechnet sich:

39,31 Kohlenstoff
7,71 Wasserstoff
52,98 Sauerstoff
100,00;

und wenn wir die obigen Ansätze machen, so erhalten wir als ersten Ausdruck der empirischen Formel

$$C_{6,552}\ H_{7,710}\ O_{6,622}$$

und durch den Ansatz

$$6,552 : 7,710 = 6,0 : x$$

finden wir

$$x = 7,06.$$

Betrachtet man nun diese Zahlen, so findet man, dass 7,06 ohne Ungenauigkeit mit 7,00 vertauscht werden könne, sowie dass der Unterschied zwischen 6,552 und 6,622 so gering, dass beide gleich zu setzen. Man kommt somit durch diese Betrachtungen ebenfalls zu der Formel

$$C_6\ H_7\ O_6,$$

und den Prüfstein, ob die Formel recht ist, giebt nun die Zurückberechnung der Formel auf Procente ab. Je weniger die berechneten Procente von den gefundenen abweichen, um so mehr hat man Grund, die Formel als richtig zu betrachten. Weichen beide mehr ab, als durch die Fehlergrenzen der Methoden erklärlich ist, so hat man Ursache, die Formel als falsch zu betrachten und eine andere aufzustellen; denn man sieht leicht ein, dass für eine Substanz, sofern man ihr Aequivalent nicht kennt, aus einer und derselben oder aus sehr nahe übereinstimmenden Analysen verschiedene Formeln berechnet werden können, weil die gefundenen Zahlen niemals absolut richtig, sondern immer nur Annäherungen sind.

Z. B. bei Mannit:

berechnet für		berechnet für		gefunden
C_6	39,56	C_8	39,67	39,31
H_7	7,69	H_9	7,44	7,71
O_6	52,75	O_8	52,89	52,98
	100,00		100,00	100,00.

III. Aufstellung rationeller Formeln.

§. 203.

Kennt man ausser der procentischen Zusammensetzung auch das Aequivalent einer Substanz, so kann man dafür eine rationelle Formel aufstellen, d. h. eine solche, welche nicht nur das relative Verhältniss der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge ausdrückt.

Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

1. Bestimmung der rationellen Formel der Unterschwefelsäure.

Durch die Analyse ist gefunden, erstens die procentische Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, zweitens die procentische Zusammensetzung des unterschwefelsauren Kalis, nämlich:

Schwefel . .	44,44	Kali	39,551
Sauerstoff . .	55,56	Unterschwefelsäure	60,449
Unterschwefelsäure	100,00	Unterschwefelsaures Kali	100,000

(Aequivalent des Kalis = 47,11.)

Aus dem Ansatze

$$39,551 : 60,449 = 47,11 : x$$
$$x = 72$$

ergiebt sich als x die Summe der Aequivalentenzahlen der in der Unterschwefelsäure enthaltenen Bestandtheile, d. i. das Aequivalent der Unterschwefelsäure.

Wir brauchen jetzt bei der weiteren Berechnung kein hypothetisches Aequivalent mehr anzunehmen, wie wir dies §. 202 bei Mannit thun mussten, denn wir kennen ja das rechte, und können somit gleich ansetzen:

$$100 : 44,44 = 72 : x$$
$$x = 32,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentenzahlen des Schwefels, und ferner:

$$100 : 55,56 = 72 : x$$
$$x = 40,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentenzahlen des Sauerstoffs.

In 32 ist aber die Aequivalentzahl des Schwefels, d. i. 16, zweimal, — und in 40 die Aequivalentzahl des Sauerstoffs, d. i. 8, fünfmal enthalten, die rationelle Formel der Unterschwefelsäure ist daher

$$S_2 \quad O_5.$$

2. Bestimmung der rationellen Formel der Benzoësäure.

Stenhouse erhielt von 0,3807 bei 100° C. getrockneten Benzoësäurehydrats 0,9575 Kohlensäure und 0,1698 Wasser.

0,4287 bei 100° C. getrocknetes benzoësaures Silberoxyd gaben 0,202 Silber. Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,67	Silberoxyd	50,67
Wasserstoff	4,95	Benzoësäure	49,33
Sauerstoff	26,38		100,00.
Benzoësäurehydrat	100,00		

(Aequivalent des Silberoxyds 115,97.)

$$50,67 : 49,33 = 115,97 : x$$
$$x = 112,904,$$

d. i. das Aequivalent der wasserfreien Benzoësäure, demnach ist das des Benzoësäurehydrats = 112,904 + 9 = 121,904, und wir setzen somit an:

$$100 : 68{,}67 = 121{,}904 : x$$
$$x = 83{,}711$$
$$100 : 4{,}95 = 121{,}904 : x$$
$$x = 6{,}035$$
$$100 : 26{,}38 = 121{,}904 : x$$
$$x = 32{,}158,$$

6 ist in 83,711 enthalten 13,95 Mal
1 „ „ 6,035 „ 6,03 „
8 „ „ 32,158 „ 4,02 „

Man sieht auf den ersten Blick, dass man 13,95 mit 14, — 6,03 mit 6, — und 4,02 mit 4 vertauschen kann, wodurch man alsdann für Benzoësäurehydrat die Formel erhält:

$$C_{14} \quad H_6 \quad O_4.$$

Sie liefert	berechnet	gefunden wurde
C	68,85	68,67
H	4,92	4,95
O	26,23	26,38
	100,00	100,00.

3. Bestimmung der rationellen Formel des Theïns.

Stenhouse fand bei der Analyse des von seinem Krystallwasser befreiten Theïns folgende Zahlen:

1. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,5125 Kohlensäure und 0,132 Wasser.
2. Mit Kupferoxyd verbrannt, wurde ein Gasgemisch erhalten $CO_2 : N = 4 : 1$.
3. 0,5828 Grm. des Doppelsalzes aus salzsaurem Theïn und Platinchlorid gaben 0,143 Platin. Daraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,05
Wasserstoff	5,14
Stickstoff	28,61
Sauerstoff	17,20
	100,00,

und als Aequivalent des Theïns 196,91.

Denn man hat allen Grund, anzunehmen, dass die Formel des salzsauren Theïn-Platinchlorids sein werde:

$$\text{Theïn} + ClH + PtCl_2.$$

Man findet nun das Aequivalent dieses Doppelsalzes durch den Ansatz:

$$0{,}143 : 0{,}5828 = 98{,}94 \text{ (Aeq. des Pt)} : x$$
$$x = 403{,}23,$$

und folglich das Aequivalent des Theïns, wenn man die Summe eines Aequivalentes Platinchlorid (169,86) und eines Aequivalentes Salzsäure (36,46) von 403,23 abzieht:

$$403{,}23 - (169{,}86 + 36{,}46) \text{ ist aber } = 196{,}91.$$

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

$$\begin{aligned} 100 : 49{,}05 &= 196{,}91 : x \\ x &= 96{,}584 \\ 100 : 5{,}14 &= 196{,}91 : x \\ x &= 10{,}121 \\ 100 : 28{,}61 &= 196{,}91 : x \\ x &= 56{,}336 \\ 100 : 17{,}20 &= 196{,}91 : x \\ x &= 33{,}868. \end{aligned}$$

6	ist in	96,584	enthalten	16,09	Mal
1	„ „	10,121	„	10,12	„
14	„ „	56,336	„	4,02	„
8	„ „	33,868	„	4,23	„

statt welcher Zahlen man 16, — 10, — 4, — und 4 setzen kann, wodurch man die Formel erhält:

$$C_{16} \quad H_{10} \quad N_4 \quad O_4.$$

Sie liefert

berechnet	gefunden
49,47	49,05
5,15	5,14
28,89	28,61
16,49	17,20
100,00	100,00.

Das salzsaure Theïn-Platinchlorid liefert Platin:

berechnet	gefunden
24,70	24,53.

4. Bestimmung der rationellen Formeln bei Sauerstoffsalzen insbesondere.

a. *Bei Verbindungen, welche keine isomorphe Bestandtheile enthalten.*

Bei Sauerstoffsalzen kann man auch auf eine andere Art, nämlich durch Ermittelung des Verhältnisses, in dem die Sauerstoffmengen zu einander stehen, zu ihren rationellen Formeln gelangen. Diese Methode ist höchst einfach.

Bei der Analyse des krystallisirten schwefelsauren Natron-Ammons erhielt ich

Natron . . .	17,93
Ammoniumoxyd	15,23
Schwefelsäure .	46,00
Wasser . . .	20,84
	100,00.

31 NaO	enthalten	8 O	also	17,93	—	4,63
26 NH_4O	„	8 O	„	15,23	—	4,68
40 SO_3	„	24 O	„	46,00	—	27,60
9 HO	„	8 O	„	20,84	—	18,52.

Die erhaltenen Sauerstoffmengen

4,63 : 4,68 : 27,60 : 18,52

verhalten sich aber wie

1 : 1,01 : 5,97 : 4,00,

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

1 : 1 : 6 : 4

setzen kann, wodurch man zu der Formel

$$NaO, NH_4O, 2SO_3 + 4HO$$

oder $NaO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 4$ aq. gelangt.

b. *Bei Verbindungen, welche isomorphe Bestandtheile enthalten.*

Isomorphe Bestandtheile können sich, wie bekannt, in allen Verhältnissen vertreten. Will man daher für Verbindungen, welche isomorphe Substanzen enthalten, eine Formel aufstellen, so müssen die isomorphen Bestandtheile zusammengefasst, das heisst, wie ein Körper in der Formel dargestellt werden. Es kommt dies bei der Berechnung von Formeln für Mineralien überaus häufig vor.

A. Erdmann fand im Monradit

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	56,17	. . . . .		29,179
Kalkerde	31,63	. .	12,652	14,601
Eisenoxydul	8,56	. .	1,949	
Wasser	4,04	. . . . .		3,590
	100,40.			

3,59 : 14,601 : 29,179

verhält sich aber wie

1 : 4,07 : 8,1,

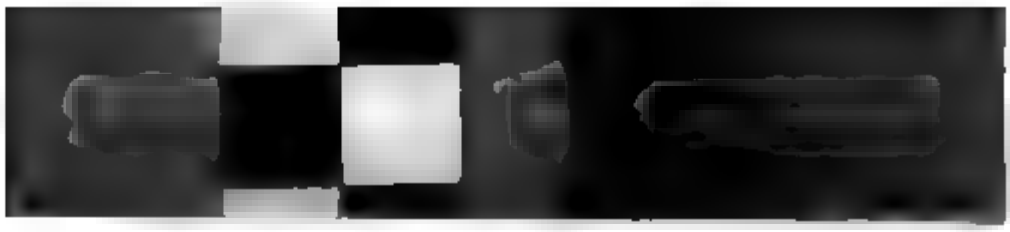
statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit setzen kann:

1 : 4 : 8.

Nennen wir 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:

$$4\,(RO, SiO_2) + HO \text{ oder } 4\left(\begin{matrix}Mg\\Fe\end{matrix}\Big\}\, O, SiO_2\right) + \text{aq.}$$

Es sind jedoch nicht bloss isomorphe Substanzen, welche sich auf diese Art in Verbindungen vertreten, sondern überhaupt solche, welche



analoge Zusammensetzung haben. So findet man, dass sich KO, NaO, CaO, MgO u. s. w. vertreten. Auch diese müssen alsdann in der Formel als ein Ganzes betrachtet werden.

Abich fand im Andesin:

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	59,60			30,94
Thonerde	24,28	11,22		11,70
Eisenoxyd	1,58	0,48		
Kalkerde	5,77	1,61		3,90
Talkerde	1,08	0,43		
Natron	6,58	1,68		
Kali	1,08	0,18		
	99,92.			

$$3{,}90 : 11{,}70 : 30{,}94$$

verhält sich aber wie

$$1 : 3{,}0 : 7{,}93,$$

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

$$1 : 3 : 8$$

setzen kann.

Nennen wir wieder 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:

$$RO + R_2O_3 + 4\,SiO_3$$
$$= RO,\ SiO_3 + R_2O_3,\ 3\,SiO_3,$$

welche man dann auch schreiben kann:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na\\K\end{matrix}\right\}O, SiO_3 + \left.\begin{matrix}Al_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_3,\ 3\,SiO_3.$$

Man sieht hieraus, dass dieses Mineral Leucit ($KO,\ SiO_3 + Al_2O_3,\ 3\,SiO_3$) ist, in welchem sich das Kali zum grössten Theil durch Kalk, Natron und Magnesia, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten findet.

Dass das, was hier von der Aufstellung der Formeln bei Sauerstoffsalzen bemerkt worden, auch auf Schwefelmetalle angewendet werden kann, liegt auf der Hand.

IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper und Anwendung des Resultates zur Controlirung der Analysen und zur Bestimmung des Aequivalents.

§. 204.

Es ist bekannt, dass das specifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der specifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volum.

Z. B. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Wasserdampf. — Gäben sie 1 Vol. Wasserdampf, so würde dessen specifisches Gewicht gleich sein der Summe des specifischen Gewichtes des Sauerstoffes und des doppelten specifischen Gewichtes des Wasserstoffes, das wäre

$$\begin{aligned} 2 \times 0{,}0693 &= 0{,}1386 \\ &+ 1{,}1083 \\ \hline &= 1{,}2469. \end{aligned}$$

Da sie aber 2 Volumina geben, so kommt auf 1 Volum nur $^1/_2$, folglich $\frac{1{,}2469}{2} = 0{,}62345$.

Man erkennt ohne Mühe, dass die Kenntniss der Dampfdichte eines zusammengesetzten Körpers eine vortreffliche Controle dafür abgiebt, ob man bei Aufstellung einer Formel die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig getroffen hat, vorausgesetzt, dass dasselbe richtig und bei einer Temperatur bestimmt ist, die mindestens 30 bis 40° C. über dem Siedepunkte der Substanz liegt, denn nur dann ist die Dampfdichte constant und als die wahre und eigentliche zu betrachten.

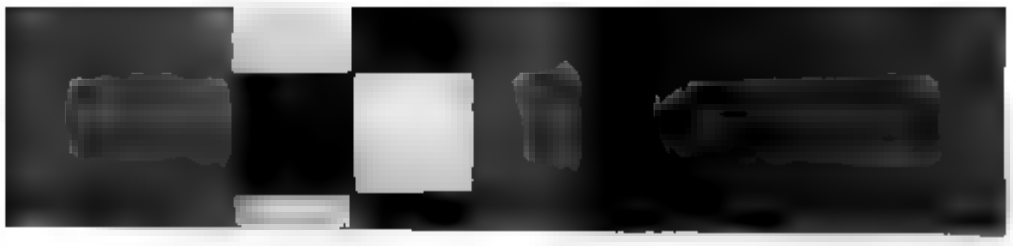
Z. B. Für Camphor ergiebt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse die empirische Formel:

$$C_{10} H_8 O.$$

Dumas fand das specifische Gewicht des Camphordampfes = 5,312. Woran erkennen wir nun, ob die aufgestellte Formel in Bezug auf die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig ist?

Specifisches Gewicht des Kohlenstoffdampfes				0,831
„ „ „ Wasserstoffgases				0,0693
„ „ „ Sauerstoffgases				1,108
10 Aeq. C =	10 Vol. =	10 × 0,831	=	8,310
8 Aeq. H =	16 Vol. =	16 × 0,0693	=	1,109
1 Aeq. O =	1 Vol. =	1 × 1,108	=	1,108
				10,527.

Man sieht, die erhaltene Summe ist fast genau zweimal so gross als die direct gefundene $\left(\frac{10{,}527}{2} = 5{,}263\right)$, zum Zeichen, dass die relativen Verhältnisse der Aequivalente in der aufgestellten Formel richtig sind. — Ob die Formel auch in Betreff der absoluten Anzahl der Aequivalente richtig ist, lässt sich aus der Dampfdichte allein mit Gewissheit nicht erkennen, weil man nicht wissen kann, wie viel Raumtheilen Camphordampf je 1 Aeq. Camphor entspricht. So nimmt z. B. Liebig an, es entspreche 2 Raumtheilen und setzt die Formel $C_{10} H_8 O$, während Dumas annimmt, es entspreche 4 Raumtheilen, und die Formel $C_{20} H_{16} O_2$ setzt.



Die Kenntniss der Dampfdichte giebt demnach eigentlich nur eine Controle der Analyse, nicht aber ein sicheres Mittel zur Aufstellung einer rationellen Formel ab, und wenn man sie zu letzterem Behufe nichtsdestoweniger zugleich anwendet, so kann dies doch nur bei solchen Substanzen geschehen, bei denen man aus der Analogie auf ein gewisses Verdichtungsverhältniss schliessen kann; so lehrt z. B. die Erfahrung, dass bei den meisten Hydraten der flüchtigen organischen Säuren, bei den Alkoholen etc. 1 Aeq. 4 Raumtheilen entspricht.

So fanden wir oben als rationelle Formel des Benzoësäurehydrats $C_{14}H_6O_4$; Dumas und Mitscherlich fanden als Dampfdichte 4,26.

Zu dieser Zahl aber gelangt man durch Division der Summe der specifischen Gewichte der Bestandtheile in einem Aequivalent Benzoësäurehydrat durch 4, es sind nämlich:

14	Volumina	C =	11,634
12	„	H =	0,831
4	„	O =	4,432
			$\frac{16,897}{4} = 4,224.$

Hermann Kopp*) hat in der letzten Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das Aequivalent einer Substanz auf H = 1 und die Dampfdichte auf atmosphärische Luft = 1 bezieht, die Division des Aequivalents durch die Dampfdichte die Quotienten

28,88 14,44 7,22

giebt, je nachdem die Formel 4, 2 oder 1 Volum Dampf entspricht.

28,88	entspricht	einer	Condensation	zu	4	Volum
14,44	„	„	„	„	2	„
7,22	„	„	„	„	1	„

Diese Zahlen nennt Kopp Normalquotienten. Ist die Dampfdichte nicht völlig genau, sondern approximativ (durch den Versuch bestimmt), so erhält man statt dieser Zahlen andere, die ihnen jedoch nahe liegen müssen.

Man kann daher jetzt auf die leichteste Art sogleich erkennen, ob eine Dampfdichtigkeitsbestimmung annähernd richtig ist oder nicht, sofern das Aequivalent des Körpers bekannt ist.

Als Dampfdichte des Aethylalkohols fand Gay-Lussac 1,6133, — Dalton 2,1 **).

Welche Zahl ist die richtige? Das Aequivalent des Alkohols $C_4H_6O_2$ ist 46.

*) Compt. rend. 44. 1847. — Chem. Centralbl. 1857. 595.
**) *Gmelin's* Handbuch der Chemie. 4. 550.

$$\frac{46}{2,1} = 21,9$$

$$\frac{46}{1,6133} = 28,5.$$

Man sieht, die Gay-Lussac'sche Zahl ist die annähernd richtige, denn mit ihr wird ein dem Normalquotienten 28,88 ganz nahe liegender Quotient erhalten.

Ferner ist es in jedem Falle leicht, die theoretische Dampfdichte einer Substanz zu berechnen, wenn man ihr Aequivalent kennt und weiss, wie viel Volumina Dampf einem Aequivalent entsprechen.

Z. B. Das Aequivalent des Benzoësäurehydrates ist 122. Dividirt man diese Zahl durch 28,88, so erhält man 4,224, d. h. dieselbe, welche wir auch oben als Dampfdichte des Benzoësäurehydrates gefunden haben.

Endlich kann man mit Hülfe der genannten Quotienten das Aequivalent eines Körpers approximativ berechnen, wenn man seine Dampfdichte annähernd (d. h. durch den Versuch) und wenn man ferner das Verdichtungsverhältniss kennt.

Z. B. die Dampfdichte des Essigäthers fand man = 3,112. Multiplicirt man diese Zahl mit 28,88, so erhält man als Aequivalent des Essigäthers 89,87, während das wirkliche Aequivalent 88 ist.

Nachdem wir so den Werth der Kenntniss der Dampfdichte zur Controlirung der Elementaranalyse kennen gelernt haben, wollen wir zur Berechnung derselben aus den nach §. 193 gefundenen Resultaten übergehen.

Wählen wir als Beispiel die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Camphordampfes von Dumas.

Die unmittelbaren Ergebnisse des Versuches waren folgende:

Temperatur der Luft	13,5 C.
Barometerstand	742 Mm.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	244° C.
Gewichtszunahme des Ballons	0,708 Grm.
Volum des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers	295 CC.
Zurückgebliebene Luft	0

Um nun das specif. Gewicht finden zu können, müssen wir drei Fragen beantworten:

1. Wieviel wiegt die Luft, die der Ballon fasst? (Diese Grösse müssen wir kennen zur Beantwortung der zweiten Frage.)

2. Wieviel wiegt der Camphordampf, den der Ballon fasst?

3. Welchem Volum entspricht der Camphordampf bei 0° und 760 Mm.?

Man sieht, die Beantwortung dieser Fragen ist an und für sich ganz einfach, und wenn die Berechnung in Wirklichkeit ein wenig weitläufiger

erscheint, so kommt dies nur daher, dass einige Reductions- und Correctionsrechnungen erforderlich sind.

1. Der Ballon fasst, wie wir aus dem Volum des eingedrungenen Quecksilbers ersehen haben, 295 CC. —

Wieviel betragen nun 295 CC. Luft von 13,5° und 742 Mm. Barometerstand, bei 0° und 760 Mm.?

Diese Frage beantworten wir nach §. 198 durch folgende Ansätze:

$$760 : 742 = 295 : x$$
$$x = 288 \text{ CC.} \qquad \text{(von 13,5° bei 760 Mm.)}$$

und ferner

$$\frac{288}{1 + (13{,}5 \times 0{,}00366)} = \frac{288}{1{,}04941} = 274 \text{ CC. (bei 0° und 760 Mm.)}$$

Da nun 1 CC. Luft von 0° und 760 Mm. 0,00129366 Grm. wiegt, so wiegen 274, — 0,00129366 × 274, d. i. 0,35446 Grm.

2. Wieviel wiegt nun der Dampf?

Wir haben am Anfange des Versuches tarirt den Glasballon + der darin befindlichen Luft. Bei der Wägung legten wir auf die Wage den Glasballon + dem Dampf (aber nicht wieder die Luft); wollen wir also das wirkliche Gewicht des Dampfes finden, so dürfen wir nicht geradezu die Tara von dem Gewichte des mit Dampf gefüllten Ballons abziehen, denn (Glas + Dampf) — (Glas + Luft) ist nicht gleich Dampf; sondern wir müssen entweder das Gewicht der Luft von der Tara abziehen oder aber zu dem des mit Dampf gefüllten Ballons hinzufügen. — Thun wir das Letztere.

Gewicht der Luft im Ballon	= 0,35446 Grm.
Gewichtszunahme des Ballons	= 0,70800 „
Gewicht des Dampfes demnach	= 1,06246 Grm.

3. Welchem Volum bei 0° und 760 Mm. entsprechen nun die 1,06246 Grm. Dampf?

Aus den obigen Angaben wissen wir, dass sie 295 CC. bei 244° C. und 742 Mm. entsprechen. Ehe man die Reduction nach §. 198 machen kann, ist es nothwendig, erst folgende Correctionen anzubringen:

a) 244° des Quecksilberthermometers entsprechen nach den Versuchen von Magnus 239° wirklichen oder Luftthermometergraden (siehe Tabelle VI.),

b) Nach Dulong und Petit dehnt sich das Glas, wenn man von 0° ausgeht, für jeden Centesimalgrad um $\frac{1}{35000}$ seines Volumens aus. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblicke des Zuschmelzens

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ CC.}$$

Machen wir jetzt die Temperatur- und Barometerstandsreductionen, so erhalten wir durch den Ansatz:

$$760 : 742 = 297 : x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 239°) = 290 und durch die Gleichung

$$\frac{290}{1 + (239 \times 0{,}00366)} = x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 0°) = 154,6.

Es wiegen also nun 154,6 CC. Camphordampf von 0° und 760 Mm. 1,06246 Grm. — Folglich wiegt 1 Liter (1000 CC.) 6,87231 Grm., denn:

$$154{,}6 : 1{,}06246 = 1000 : 6{,}87231.$$

Nun wiegt aber 1 Liter Luft von 0° und 760 Mm. = 1,29366 Grm., folglich ist das specif. Gewicht des Camphordampfes = 5,312, denn

$$1{,}29366 : 6{,}87231 = 1 : 5{,}312.$$

Zweite Abtheilung.

Specieller Theil.

I. Analyse natürlicher Gewässer.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser*).

§. 205.

Die Stoffe, deren quantitative Bestimmung bei Untersuchung von süssen Gewässern gewöhnlich vorgenommen zu werden pflegt, sind folgende:

a. Basen: Natron, Kalk, Magnesia.

b. Säuren: Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure (gebundene) Chlor.

c. Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Ich fasse daher hier auch nur deren Bestimmung ins Auge. Soll sich die Untersuchung auf sonstige Bestandtheile erstrecken, so verfährt man in Betreff dieser nach den in §. 206 bis 213 angegebenen Methoden.

I. Das zu untersuchende Wasser ist klar.

1. Bestimmung des Chlors. Dieselbe kann a. gewichtsanalytisch, b. maassanalytisch ausgeführt werden.

a. *Gewichtsanalytisch.* Man verwendet 500 bis 1000 Grm. oder CC. **). — Das Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Man filtrirt erst, nachdem sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat (§. 141. I. a.). Sollte die Menge des Chlors so ge-

*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, neunte Auflage §. 208.

**) Da das specifische Gewicht der süssen Gewässer von dem des reinen Wassers nur sehr wenig differirt, so können alle Portionen des Wassers getrost gemessen werden. Es erleichtert die Rechnung, wenn man eine runde Anzahl von Cubik-Centimetern nimmt.

ring sein, dass durch Silberlösung nur eine schwache Trübung entsteht, so verdampft man eine grössere Portion des Wassers auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_6$ etc., filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben.

b. *Maassanalytisch.* Man verdampft 1000 Grm. oder CC. bis auf einen kleinen Rest und bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit, ohne sie abzufiltriren, das Chlor nach §. 141. I. b. α. mit Silberlösung unter Zusatz chromsauren Kalis.

2. Bestimmung der Schwefelsäure. Man verwendet 1000 Grm. oder CC. — Das Wasser wird mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryum versetzt. Man filtrirt nach völligem Absitzen (§. 132. I. 1.). Bei sehr geringem Gehalt an Schwefelsäure verdampft man das angesäuerte Wasser auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_6$ etc., bevor man Chlorbaryum zusetzt.

3. Bestimmung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia. Man dampft — am besten in einer Platinschale — 1000 Grm. nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure ab und verfährt damit nach §. 140. II. a. — Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia nach §. 154. 4. a. (30).

4. Bestimmung des Gesammtrückstandes und des Natrons.

a. Man verdampft vorsichtig 1000 Grm. oder CC. Wasser in einer gewogenen Platinschale zur Trockne. Es geschieht dies anfangs direct über der Lampe, zuletzt im Wasserbade. Den Rückstand erhitzt man im Luftbad bei etwa 180° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man erfährt so die Gesammtmenge der Salze.

b. Man fügt zu dem Rückstande etwas Wasser, dann vorsichtig reine verdünnte Schwefelsäure in mässigem Ueberschuss. (Die Schale ist hierbei zu bedecken, damit durch Spritzen kein Verlust entsteht.) Man stellt jetzt die Schale aufs Wasserbad. Nach 10 Minuten spritzt man die zum Bedecken verwendete Glasschale ab, verdampft den Inhalt zur Trockne, verjagt die freie Schwefelsäure, glüht den Rückstand, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon (§. 97. 1.), und wägt ihn. Er besteht aus schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia und aus etwas abgeschiedener Kieselsäure. Er darf ein feuchtes Lackmuspapier nicht röthen. — Zieht man von seinem Gewichte die bekannte Menge Kieselsäure, sowie die dem Kalk und der Magnesia entsprechenden Gewichte ihrer schwefelsauren Salze ab, so erfährt man die Menge des im Rückstande vorhandenen schwefelsauren Natrons.

5. Directe Bestimmung des Natrons. Wünscht man das Natron direct zu bestimmen, so führt folgende Methode verhältnissmässig rasch zum Ziel.

Man verdampft 1250 Grm. oder CC. Wasser in einer Schale auf etwa $^1/_6$, setzt 2 bis 3 CC. reine dünne Kalkmilch zu, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch wird, erhitzt noch einige Zeit und spült dann den Inhalt der Schale in einen $^1/_4$ Liter-Kolben. (Es ist dabei nicht nöthig alle Theilchen des Niederschlages in den Kolben zu bringen, wenn nur alle Flüssigkeit hineinkommt und die etwa hängen gebliebenen Theilchen gut abgewaschen worden sind). Man lässt erkalten, verdünnt den Inhalt des Kolbens bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, misst 200 CC. des Filtrates, entsprechend 1000 Grm. ursprünglichen Wassers, ab, bringt in einen $^1/_4$ Liter-Kolben, versetzt mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon, dann mit Wasser bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, misst 200 CC. des Filtrats, entsprechend 800 Grm. ursprünglichen Wassers, ab, setzt etwas Salmiak zu (um das noch vorhandene schwefelsaure Natron beim Glühen in Chlornatrium überzuführen), verdampft, glüht und wägt das zurückbleibende Chlornatrium nach §. 98. 3 *).

6. Aus den in 1. bis 5. ermittelten Zahlen ergiebt sich, nachdem man sie auf 1000 Thle. Wasser berechnet hat, die Menge der gebundenen Kohlensäure auf folgende Art.

Man addirt die Mengen Schwefelsäure, welche den gefundenen Basen entsprechen, und zieht von der Summe erstens die direct gefundene, zweitens eine dem gefundenen Chlor äquivalente Menge (für 1 Aeq. Cl 1 Aeq. SO_3) ab; der Rest ist äquivalent der mit den Basen zu einfach-kohlensauren Salzen verbundenen Kohlensäure. Somit entsprechen 40 der so übrig bleibenden Schwefelsäure 22 Kohlensäure. — Will man zur Controle eine directe Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vornehmen, so verdampft man 1000 Grm. oder CC. in einem Kolben bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Lackmustinctur, dann titrirte Salpetersäure hinzu, und verfährt so, wie es Seite 311. bb. angegeben ist.

7. Controle.

Addirt man die Menge des Natrons, Kalks, der Magnesia, der Schwefelsäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure und des Chlors, und zieht von der Summe eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff ab (da dasselbe mit Metall, nicht mit Oxyd verbunden ist), so erhält man eine Zahl, welche nahezu gleich sein muss der in 4. a. gefundenen Gesammtmenge der Salze. — Vollkommene Uebereinstimmung kann nicht erwartet werden, da beim Eindampfen des Wassers etwa vorhandenes Chlormagnesium partiell zerlegt und basisch wird, da die Kiesel-

*) Der Fehler, der bei diesem alles Auswaschen umgehenden Verfahren daraus entspringt, dass die Räume, welche die Niederschläge einnehmen, unberücksichtigt bleiben, ist so gering, dass er hierbei getrost vernachlässigt werden kann. Er steigert das Resultat höchstens um $^1/_{500}$ seines Gewichts.

säure etwas Kohlensäure austreibt, da kohlensaure Magnesia sich schwer entwässern lässt, ohne Kohlensäure zu verlieren, und da sie im Abdampfungsrückstande als basisches Salz enthalten ist, während in der Berechnung die dem neutralen Salze entsprechende Menge Kohlensäure aufgeführt wurde.

II. Das zu untersuchende Wasser ist nicht klar.

Man füllt dasselbe in eine grosse Flasche von bekanntem Inhalt, verschliesst dieselbe mit einem Glasstopfen, lässt das Wasser durch Stehen im Kalten sich klären, nimmt das klare durch einen Heber so weit als möglich ab, filtrirt den Rückstand und wägt den Inhalt des Filters nach dem Trocknen oder Glühen. Mit dem klaren Wasser verfährt man nach I.

In Betreff der Berechnung der Analyse verweise ich auf §. 213 und bemerke nur, dass man dabei gewöhnlich (denn es kann dabei eine gewisse Willkür stattfinden) folgenden Grundsätzen folgt:

Chlor bindet man zunächst an Natrium, bleibt ein Rest, an Magnesium, dann an Calcium. — Bliebe dagegen Natron übrig, so wird dies an Schwefelsäure gebunden. — Die Schwefelsäure, beziehungsweise den Rest derselben, bindet man an Kalk. Die Kieselsäure führt man unverbunden auf, den Rest des Kalks und der Magnesia als kohlensaure Salze und zwar bald als einfach-, bald als zweifach-kohlensaure Salze.

Dass zuweilen die Ergebnisse der qualitativen Analyse ein anderes Zusammenberechnen bedingen können, muss stets beachtet werden.

Bei der Darstellung der Resultate bezieht man die Mengen öfters statt auf 1000 Thle. auf 10000 Thle. Wasser, häufig giebt man die Quantitäten der Bestandtheile auch noch nach älterer Art in Granen im Pfund Wasser an (1 Pfund = 7680 Gran).

Für technische Zwecke genügt es zuweilen, mit Hülfe einer titrirten Seifenlösung die Härte des Wassers (den relativen Gehalt an Kalk und Magnesia) zu bestimmen. Eine genaue und ausführliche Beschreibung dieser Untersuchungsmethode, welche zuerst von Clark angewandt wurde, ist von Fehling und Faiszt gegeben worden *); nur unter Berücksichtigung der daselbst gegebenen Regeln werden übereinstimmende Resultate erhalten.

*) Gewerbeblatt aus Würtemberg 1852. 193; — auch pharmaceut. Centralblatt 1852. 513.

B. Analyse der Mineralwasser *).

§. 206.

Wie wir in der qualitativen Analyse bereits gesehen haben, erweitert sich der Kreis der Stoffe, auf deren Bestimmung bei der Analyse der Mineralwasser Rücksicht zu nehmen ist, im Vergleich zu den in süssen Gewässern zu bestimmenden, schon beträchtlich, so zwar, dass es im Ganzen folgende Stoffe sind, auf welche man seine Aufmerksamkeit zu richten hat.

a. Basen: Kali, Natron, Lithion, Ammon, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, (Zinkoxyd, Nickeloxydul **), Kobaltoxydul **), Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, Antimonoxyd).

b. Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, Salpetersäure, unterschweflige Säure, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, Quellsäure und Quellsatzsäure, Ameisensäure, Propionsäure etc. (arsenige und Arsensäure, Titansäure **).

c. Unverbundene Elemente und indifferente Gase: Sauerstoff, Stickstoff, leichter Kohlenwasserstoff.

d. Indifferente organische Stoffe.

Manche von diesen Bestandtheilen kommen in den meisten Quellen in vorwaltender Menge vor, namentlich Natron, Kalk, Magnesia, zuweilen Eisenoxydul, ferner Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor und zuweilen Schwefelwasserstoff. Die übrigen finden sich fast immer nur in geringer, oft in höchst geringer Menge. Die in der obigen Uebersicht eingeklammerten Stoffe sind gewöhnlich nur in den schlammigen Ocher- oder festen Sinter-Absätzen der Quellen nachweisbar ***), welche sich bei den meisten Mineralquellen da bilden, wo die Luft auf das abfliessende oder in Reservoirs aufbewahrte Wasser wirkt.

Ich theile den folgenden Abschnitt ein: 1. in die Ausführung der Analyse und 2. in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

---

*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualit. Analyse, neunte Aufl. §. 209.

**) Mazade, Henry (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. série 24. 305. Journ. f. prakt. Chem. 62. 29.

***) Dass man, sofern in solchen Bleioxyd, Kupferoxyd etc. gefunden wird, mit grösster Sorgfalt prüfen muss, ob diese Oxyde auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren, habe ich bereits bei der qualitativen Analyse erwähnt.

1. Ausführung der Mineralwasseranalyse.

Die Ausführung der Analyse zerfällt der Natur der Sache nach in zwei Abtheilungen, nämlich erstens in die Arbeiten, welche an der Quelle selbst zu unternehmen sind, — zweitens in die, welche im Laboratorium ausgeführt werden.

A. Arbeiten an der Quelle.

I. Apparat und Erfordernisse.

§. 207.

Im Folgenden finden sich, zur Erleichterung der Sache, die Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, wenn man die an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten ausführen will.

1. Eine 200 CC. fassende Pipette. Fig. 127 stellt sie in ihrem (von Fr. Mohr empfohlenen) Reisefutteral dar.

Fig. 127.

In Ermangelung einer solchen kann man sich auch eines gewöhnlichen Stechhebers bedienen, der eine etwas enge untere Oeffnung hat und dessen Inhalt man dadurch erforscht, dass man ihn mit Wasser füllt und dieses in ein Messgefäss auslaufen lässt.

2. Vier Flaschen von etwa 300 CC. Inhalt, mit gut verstopfbaren Mündungen.
3. Ein richtiges Thermometer mit recht deutlicher Scala.
4. Eine Mischung von 2 Vol. wässrigem Ammon und 1 Vol. Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung (§. 139. I. b. α.). Dieselbe wird aufgekocht und an der Quelle filtrirt.
5. Etwa acht weisse Flaschen von $1^1/_2$ bis 2 Liter Inhalt mit gut schliessenden Stopfen, am besten fein eingeriebenen Glasstopfen. Sollen die Flaschen mit Korkstopfen verschlossen werden, so legt man unter letztere zweckmässig dünne Blättchen vulkanisirten Kautschuks.
6. Grössere mit Glas- oder Korkstopfen gut zu verschliessende Flaschen, welche zusammen wenigstens 50 Pfund Wasser fassen. In Ermangelung solcher kann man *sich auch* eines kleinen Vitriolölballons bedienen.

7. Ein Liter- und ein $^1/_2$ Liter-Kolben.
8. Zwei grosse und ein mittelgrosser Trichter.
9. Schwedisches Filtrirpapier.
10. Kolben, Bechergläser, Lampe, Glasstäbe, Glasröhren, Kautschukschläuche, Feilen, Scheere, Messer, Korkstopfen, Bindfaden etc.
11. Reagentien und zwar vornehmlich folgende: Ammon, Salzsäure, Essigsäure, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum, oxalsaures Ammon, Gerb- und Gallussäure (oder Galläpfelinfusion), Lackmustinctur (frisch bereitete), Reagenspapiere. — Zu diesen Erfordernissen kommen unter gewissen Umständen noch folgende hinzu:

a. *Wenn das Wasser Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthält.*

12. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt. — Dieselbe muss sehr verdünnt sein, am besten so, dass 1 CC. etwa 0,001 Grm. Jod enthält. Eine solche erhält man, wenn man zu 1 Vol. der Bunsen'schen Jodlösung (§. 146. 1.) 4 Vol. Wasser mischt.
13. Stärkemehl.
14. Eine Quetschhahnbürette und einige Pipetten.
15. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure oder von arsenigsaurem Natron und eventuell die auf Seite 574 genannten Reagentien sammt Apparat.

b. *Wenn das Wasser viel Eisenoxydul enthält, und dieses an der Quelle direct (volumetrisch) bestimmt werden soll.*

16. Eine Lösung von übermangansaurem Kali. Dieselbe verdünnt man zur Prüfung stark eisenhaltiger Wasser so, dass 100 CC. etwa 0,100 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überführen. Zur Prüfung schwacher Eisenwasser muss dieselbe noch verdünnter sein. — Da dieselbe an Ort und Stelle titrirt werden muss, so braucht man ferner abgewogene Stückchen Clavierdraht oder eine titrirte Auflösung von Oxalsäure (S. 212), ferner Bürette und Pipette.

c. *Wenn im Wasser die sämmtlichen aufgelösten Gase bestimmt werden sollen.*

Man bedient sich alsdann am besten der von Bunsen angegebenen Methode, nach welcher die gelösten Gase durch Auskochen im luftleeren Raume ausgetrieben werden. Diese Methode erfordert:

17. Einen Ballon mit Kautschukverschluss sammt längerer Röhre von Gutta-Percha, welche mit einem Messing- oder Kautschukhahn versehen ist.
18. Einen weiteren Kautschukhahn, dessen Röhrenweite dem Halse des in 17. genannten Ballons entspricht.
19. Eine Siedekugel.

20. Einen eingetheilten Gasrecipienten, und
21. mehrere nicht eingetheilte zum Abschmelzen vorgerichtete Gasrecipienten.
22. Ein Löthrohr, zum Abschmelzen der ausgezogenen Stellen. Um beide Hände bei der Operation frei zu behalten, empfiehlt Bunsen die in Fig. 128 dargestellte Vorrichtung.

Fig. 128.

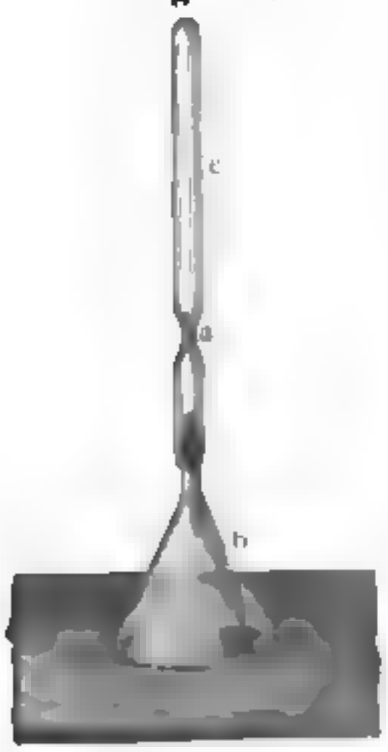
a ist eine kleine, etwa 3 Grm. Oel fassende Lampe; sie ist mittelst eines etwas biegsamen Drahtes und der kleinen Hülse *b*, durch welche die Löthrohrspitze gesteckt wird, mit dem Löthrohre verbunden. Durch Biegen des Drahtes gelangt man leicht dahin, der Flamme die richtige Beschaffenheit zu geben. Der Kork *c* dient als Mundstück, um den ganzen Apparat mit den Zähnen allein halten und regieren zu können.

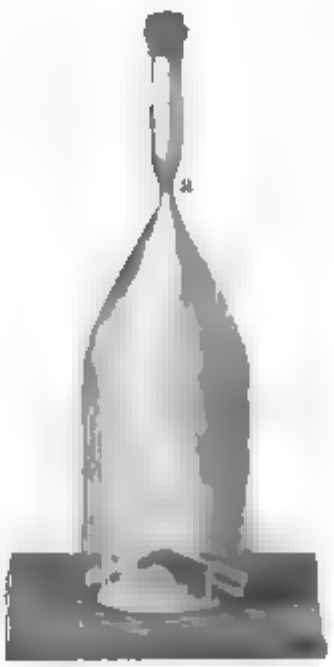
Die nähere Einrichtung der in 17 bis 21 genannten Apparate siehe unten, wo von ihrer Anwendung die Rede ist.

d. *Wenn die Gase bestimmt werden sollen, die sich frei aus der Quelle entwickeln.*

23. Eine Anzahl von 40 bis 60 CC. fassenden Proberöhrchen, welche so, wie es Fig. 129 zeigt, mittelst eines Korkes oder Kautschukrohres zum Behufe der Auffangung des Gases mit einem Trichter luftdicht verbunden werden. Die Röhren sind bei *a* bis zur Dicke eines dünnen Strohhalmes vor der Lampe ausgezogen.

Fig. 129. Fig. 130.





Sollen grössere Gasmengen auf diese Weise aufgefangen werden, so bedient man sich statt der Röhrchen am Halse ausgezogener Arzneiflaschen (Fig. 130). Diese Röhren oder Flaschen dienen dazu, um das Gas an der Quelle aufzufangen und zu Hause zu untersuchen.

24. Eine lange Glasröhre von so geringem Durchmesser, dass sie durch

die verengten Stellen der in 23. genannten Röhren oder Flaschen eingeschoben werden kann.

25. Soll nur die Menge der durch Kalilauge absorbirbaren Gase (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) bestimmt werden, gegenüber den durch Kali nicht absorbirbaren, so hat man bloss eine graduirte Röhre nebst einem kleinen Trichter, sowie Kalilauge nöthig. Entströmt aber der Quelle Schwefelwasserstoffgas, so ist noch

26. ein Kolben mit ausgezogenem Halse, sammt Kautschukschlauch und Quetschhahn; und

27. ammoniakalische Kupferchloridlösung erforderlich (s. unten).

II. Specielle Ausführung.

§. 208.

1. Man prüft das Wasser in Betreff seines äusseren Ansehens (Farbe, Klarheit etc.). Hierbei ist zu beachten, dass ein Wasser oft auf den ersten Anblick klar erscheint, während es bei genauer Besichtigung in einer grossen weissen Flasche einzelne oder viele, farblose oder gefärbte Flöckchen oder dergl. wahrnehmen lässt. — Ist Letzteres der Fall, so lässt man eine Flasche einen Tag lang an einem kühlen Orte stehen, giesst dann das klare Wasser ab und betrachtet etwaige auf dem Boden abgelagerte Substanzen unter dem Mikroskop. Man wird dabei öfters Infusorien, Pflanzen niedrigster Art etc. entdecken *).

2. Man beobachtet, ob sich aus der Quelle Gase entwickeln, ob das Wasser in einem Glase Gasperlen ansetzt und beim Schütteln in halbgefüllter Flasche Gas entbindet.

3. Man prüft den Geschmack und Geruch des Wassers. Zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Riechstoffen füllt man ein Trinkglas, besser noch eine Wasserflasche, halb mit Wasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt stark, nimmt die Hand weg und beobachtet dann, ob ein Geruch wahrnehmbar ist.

4. Man prüft die Reaction des Wassers mit den verschiedenen Reagenspapieren (besser noch mit blauer und ganz schwach gerötheter Lackmustinctur) und beobachtet, ob sich die Farbe, welche das Papier angenommen hat, beim Trocknen an der Luft ändert.

5. Man prüft die Temperatur des Wassers. Lässt sich dieselbe so bestimmen, dass man das Thermometer in die Quelle senken und seinen Stand genau beobachten kann, während es im Wasser bleibt, so ist diese Bestimmungsmethode die einfachste und beste; anderenfalls senkt man eine grosse Flasche mit darin befindlichem Thermometer in die Quelle, lässt sie, nachdem sie sich gefüllt hat, noch längere Zeit in der

*) Vergl. Schulz in den Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau. Heft VIII. S. 49.

Quelle, zieht sie dann heraus und beobachtet den Stand des in der Flasche stehenden Thermometers. — Strömt das Wasser aus einem Rohre aus, so lässt man es in einen grösseren Glastrichter fliessen, dessen Röhre man auf geeignete Art so verengt, dass ungefähr eben so viel Wasser abläuft als oben einströmt. Man befestigt alsdann das Thermometer in der Mitte der im Trichter befindlichen Wassermasse und beobachtet nach längerer Zeit seinen Stand.

Die Angabe der Quellentemperatur muss durch folgende Notizen vervollständigt werden:

a. Datum,
b. Temperatur der Luft,
c. Bemerkung, ob die Temperatur in den verschiedenen Jahreszeiten constant ist, was man meist an Ort und Stelle erfahren kann.

6. Man füllt die in §. 207. 5. genannten Flaschen mit Wasser. Hierbei ist die grösste Vorsicht nöthig, dass sich dasselbe nicht trübt, was gar leicht geschehen kann, wenn man am Boden oder den Wänden des Quellenbassins anstreift. Lässt sich das Wasser nicht ganz klar einfüllen, so muss es in vier der acht Flaschen filtrirt werden. Man wendet grosse Trichter an mit faltigen Filtern von schwedischem Papier, so dass das Filtriren sehr rasch von Statten geht. — Die Flaschen werden gut verschlossen und wohl bezeichnet. —

Da auf dem Wasserspiegel der Quellen zuweilen Unreinigkeiten schwimmen, so ist es immer räthlich, die Flaschen ganz und hinlänglich tief unterzutauchen. Gilt es, jede Bewegung des Wassers der Quelle zu vermeiden, so versieht man die Flasche oder den Kolben mit der in Fig. 131 dargestellten Vorrichtung. Sobald man den Daumen lüftet, füllt sich das Gefäss durch die frei gewordene Oeffnung mit Wasser, während die Luft durch das über dem Wasserspiegel mündende Rohr entweicht.

Fig. 131.

Ist der Wasserspiegel tief, so dass die Länge des Armes zum Eintauchen der Flaschen nicht hinreicht, so bindet man die zu füllenden Flaschen fest an eine Stange, oder man senkt sie, durch ein Gewicht beschwert, vermittelst einer Schnur unter den Wasserspiegel. Um den Flaschen bei letzterem Verfahren die aufrechte Stellung zu sichern, kann man sich eines Netzes bedienen, in dessen Mitte ein etwas

grösseres Loch ist. Man steckt durch dasselbe den Hals der Flasche, bindet das Netz unter dem Boden derselben zusammen, hängt unten ein hinlänglich schweres Gewicht an und befestigt am Halse der Flasche eine starke Schnur.

7. Man bringt von der frisch filtrirten, völlig klaren ammoniakalischen Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung (§. 207. 4.) in jede der vier Flaschen (§. 207 2.) etwa 50 bis 100 CC.

8. Man bringt nach den in §. 139. I. b. beschriebenen Methoden in jede der vier Flaschen eine bestimmte Menge des Mineralwassers, dreht den Kork fest ein und überbindet ihn der Sicherheit halber mit Schnur.

9. Enthält die Quelle Schwefelwasserstoff, so bestimmt man denselben mit Hülfe der titrirten Jodlösung (§. 207. 12.) genau nach der in §. 148. I. a. beschriebenen Weise. — Enthält das Wasser der Quelle kohlensaures Alkali und ziemlich viel freie Kohlensäure, so braucht man das Verfahren in keiner Weise zu ändern, — ein Zusatz von Essigsäure oder von Chlorbaryum ist alsdann nicht erforderlich, da doppelt-kohlensaures Natron auf Jodlösung ohne Wirkung ist. —

Da es bei alkalischen Mineralwassern zur Entscheidung der Frage, ein wie grosser Theil der gefundenen Schwefelverbindung als Schwefelwasserstoff, als Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall oder als Schwefelmetall zu berechnen sei, von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob das Wasser bei andauerndem Durchstreichen eines indifferenten Gases seine Schwefelverbindung ganz oder theilweise verliert, so leite man einen Strom von Wasserstoffgas, welcher erst durch Quecksilberchloridlösung, dann durch Kalilauge gestrichen ist, durch eine abgemessene Menge des Mineralwassers, welche sich in einem mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossenen Kolben befindet. In die eine Oeffnung ist die bis auf den Boden des Kolbens reichende Röhre gepasst, durch welche das Gas eintritt, die andere Oeffnung trägt eine dicht unter dem Stopfen endigende, rechtwinkelig gebogene Röhre. Sobald das austretende Gas keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr enthält und somit eine kleine Menge ganz schwach blauer Jodamylumlösung nicht mehr entfärbt (was erst nach Stunden einzutreten pflegt), unterbricht man das Einleiten und bestimmt in dem so behandelten Mineralwasser wiederum den Schwefelgehalt mittelst Jodlösung oder als Arsensulfür. Das Durchleiten des Wasserstoffgases durch das Mineralwasser ist an einem kühlen und schattigen Orte vorzunehmen. —

Die Schwefelverbindung, welche unter solchen Umständen im Wasser gelöst bleibt, ist bei den Mineralwassern, welche auch freien Schwefelwasserstoff enthalten, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall. So geeignet auch dieses, auch von W. B. und E. Rogers*) empfohlene Verfahren ist, um in solchen Wassern, welche nur oder fast nur freien Schwefelwasserstoff und kein unterschwefligsaures Salz enthalten, die gestellte Frage zu

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 123.

entscheiden*), so verliert es doch seine Brauchbarkeit bei den Schwefelwassern, welche vorzugsweise lösliche Schwefelmetalle oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle und neben diesen — wie dies öfters der Fall sein wird — unterschwefligsaure Salze enthalten.

Man bestimmt in solchen den an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefel zunächst zusammen und dann wohl am besten mit Hülfe einer Cadmiumlösung, weil diese so empfindlich wie jede andere Metallsalzlösung ist (Anal. Belege Nro. 94) und nicht von unterschwefligsaurem Natron afficirt wird. Der Niederschlag von Schwefelcadmium kann jedoch, da er leicht Chlorcadmium enthält, nicht direct gewogen werden (Anal. Belege Nro. 95), sondern man muss den Schwefel darin nach §. 148. II. 2. bestimmen. Man treibt nun aus einer neuen Wassermenge zunächst den freien, dann den an Schwefelmetall zu Sulfhydrat gebundenen Schwefelwasserstoff aus, bestimmt beide, indem man die austretenden Gase durch ammoniakalische Silberlösung streichen lässt, und findet schliesslich (wenn kein Bisulfuret zugegen ist) aus der Differenz den an Metall zu Einfach-Schwefelmetall gebundenen Schwefel.

Man kann sich dabei des Verfahrens bedienen, welches Simmler**) bei der mit grosser Sorgfalt ausgeführten Analyse des Stachelberger Mineralwassers angewandt hat. Man treibt zunächst mit Hülfe von reinem Wasserstoffgas unter Mitanwendung einer Luftpumpe das freie Schwefelwasserstoffgas aus, giesst dann zu dem davon befreiten Wasser durch eine Trichterröhre eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und entfernt den hierdurch in Freiheit gesetzten (mit Schwefelmetall als Sulfosäure verbunden gewesenen) Schwefelwasserstoff.

Filtrirt man das Schwefelmangan ab und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, so entsteht — sofern unterschwefligsaures Salz zugegen war — ein Niederschlag, welcher Schwefelsilber und neben diesem in der Regel Chlorsilber enthält. Man filtrirt ihn ab, entfernt das Chlorsilber durch Ammon, löst das ausgewaschene Schwefelsilber in Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet daraus die unterschweflige Säure, vergl. §. 168 (211). — Die Bestimmung des Silbers im Schwefelsilber braucht man selbstverständlich nicht an der Quelle auszuführen.

In dem abfiltrirten Schwefelmangan hat man den mit Metall zu Monosulfuret gebundenen Schwefel, — enthält aber das Wasser ein Bisulfuret (in welchem Falle es in grösseren Mengen gelblich erscheint), so ist dem Mangansulfür derjenige Schwefel als freier Schwefel beigemengt, welcher mit Monosulfuret zu Bisulfuret verbunden war; beim Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure bleibt derselbe ungelöst zurück.

Ich begnüge mich damit, die Grundlage des Verfahrens genau mit-

*) Vergl. meine Analyse des Weilbacher Mineralwassers, Journ. f. prakt. Chem. 70. 8.
**) *Journ. f. prakt.* Chem. 71. 27.

getheilt zu haben und füge hinzu, dass in der oben citirten Abhandlung der von Simmler zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs benutzte Apparat abgebildet und genau beschrieben ist.

10. Enthält das Wasser kohlensaures Eisenoxydul in etwas grösserer Menge, zeigt es somit bei Zusatz von Gallus- und Gerbsäure eine ziemlich dunkelviolette Färbung, so versucht man, das Eisenoxydul mit Hülfe der verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (§. 207. 16.) volumetrisch zu bestimmen (vergl. Seite 213). Man misst zu dem Ende etwa 500 CC. Wasser ab. Der Versuch wird in einem weissen Glasgefässe gemacht, das auf einem Bogen weissen Papieres steht. Das Wasser ist zuvor mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Man stellt mehrere Versuche an, bis man hinlänglich constante Resultate erhält*). Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff oder enthält es organische Substanzen in irgend erheblicher Menge, so lässt sich diese Bestimmungsmethode nicht anwenden**).

11. Sollen die sämmtlichen im Wasser aufgelösten Gase bestimmt werden, so füllt man zunächst den im §. 207. 17. genannten und in Fig. 132 a. f. S. dargestellten Kolben ganz mit dem Mineralwasser. Man senkt zu dem Ende den mit dem Mineralwasser gefüllten Kolben mittelst einer Stange oder durch Gewichte beschwert in den Brunnenschacht und saugt mittelst der bis auf den Boden des Kolbens hinabreichenden Röhre von Gutta-Percha *a* das Wasser aus dem Gefässe so lange auf, bis es vollständig durch anderes ersetzt ist. Um bei den Unterbrechungen des Aufsaugens den Rückfluss des Wassers im Rohre zu verhindern, dient der Hahn *b* oder ein kleines Röhrenstück von vulkanisirtem Kautschuk, das man durch Zusammendrücken mit den Fingern schliessen kann. — Der Kolben ist ventilartig mit einer vulkanisirten Kautschukplatte *c*

---

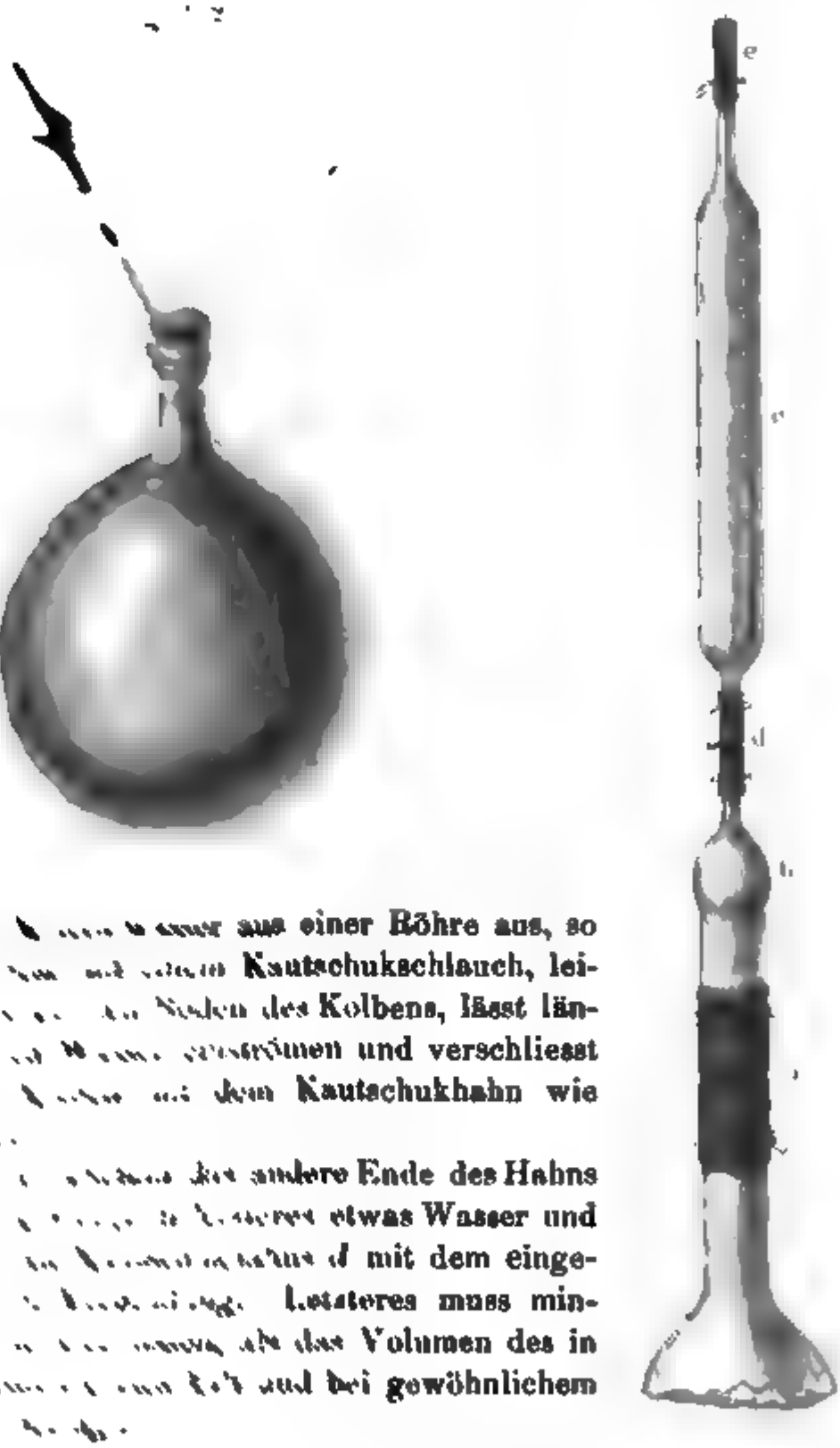
*) Dies rasche Verfahren ist namentlich in so fern von hohem Werthe, als man mit Hülfe desselben in kurzer Zeit prüfen kann, um wie viel das Wasser der Quelle an Eisenoxydul abnimmt, bis es in die Reservoirs und aus diesen in die Bäder gelangt, oder um wie viel es beim Aufbewahren in Krügen nach kürzerer oder längerer Zeit verliert. — Die Eisenbestimmungen, welche ich so bei einer vorläufigen Untersuchung der Schwalbacher Quellen ausführte, stimmten fast genau überein mit den Resultaten der Gewichtsanalyse. — Auch beim Fassen eisenhaltiger Quellen leistet das genannte Verfahren die wesentlichsten Dienste, indem man mit Hülfe desselben jedes besondere Quellchen gleich an Ort und Stelle mit hinlänglicher Genauigkeit prüfen kann.

**) Bei blosser Anwesenheit von Schwefelwasserstoff neben Eisenoxydul könnte man wohl folgende Modification anwenden, die ich jedoch noch nicht erprobt habe. Man bestimmt, eine wie grosse Menge Jodlösung einer bestimmten Menge übermangansaurer Kalilösung in ihrer Wirkung auf eine gleiche Menge ganz verdünnten reinen Schwefelwasserstoffwassers entspricht; dann prüft man 500 CC. des Mineralwassers mit Jodlösung und 500 CC. mit übermangansaurem Kali. Erstere Prüfung liefert den Schwefelwasserstoff, letztere dann den Eisengehalt, wenn man von der verwendeten Chamäleonlösung das Quantum abzieht, welches der verbrauchten Jodlösung in seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff gleichkommt.

[illegible] Elasticität dem Rohre einen seitlichen [illegible] herausziehen desselben aber die Mündung [illegible] in Brunnenschachte gefüllte Flasche wird [illegible] aus der Tiefe emporgezogen.

[illegible] verwendet man rasch mit der Flasche einen [illegible] Fig. 133, den man mit ausgekochtem [illegible] R. Bunsen**).

Fig. 133.



[illegible] Wasser aus einer Röhre aus, so [illegible] Kautschukschlauch, lei- [illegible] Boden des Kolbens, lässt lan- [illegible] Wasser einströmen und verschliesst [illegible] dem Kautschukhahn wie [illegible]

[illegible] das andere Ende des Hahns [illegible] etwas Wasser und [illegible] d mit dem einge- [illegible] Letzteres muss min- [illegible] als das Volumen des in [illegible] und bei gewöhnlichem [illegible]

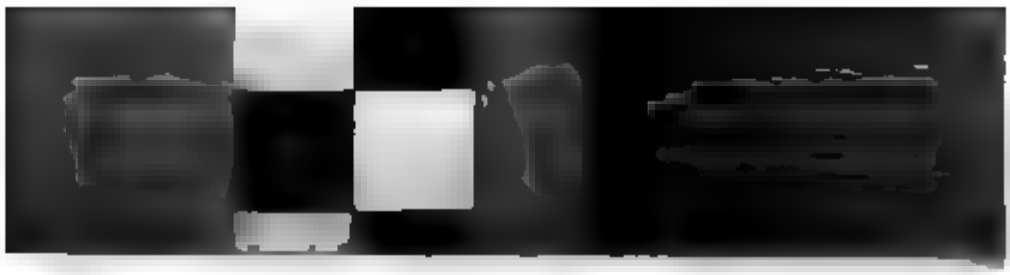
[illegible] Seite 312 beschrieben worden.

Man neigt jetzt den Apparat so weit, dass etwas Wasser in den Bauch der Kugel *b* tritt, und kocht, während der Hahn *a* geschlossen und der Hahn *d* geöffnet ist, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben und durch Wasserdampf ersetzt ist, worauf man das vulkanisirte Kautschukröhrchen *e* vermittelst einer Ligatur oder Klemmschraube verschliesst. Nach dem Erkalten des Apparates öffnet man den Hahn *a*. Das Wasser in dem Kolben beginnt sogleich zu kochen und sein Gas in den luftleeren Raum zu entlassen. Man erwärmt ungefähr $1^1/_2$ Stunden lang, ohne die Temperatur von 90° C. zu überschreiten. Das Wasser im Kolben bleibt hierbei in stetem Kochen und alles Gas entweicht aus demselben. Man erhitzt jetzt den Kolben etwas stärker, bis sich in Folge der grösseren Ausdehnung der Dämpfe das ausgekochte Wasser genau bis an die Ligatur *d* erhebt. In dem Augenblicke, wo dies der Fall ist, schliesst man die Ligatur, entfernt die Röhre *c* von dem Rohre *b* und öffnet sie unter Quecksilber durch Lüften der Ligatur bei *e*, um das erhaltene Gas an der Röhreneintheilung (unter Berücksichtigung des Barometer-, des Thermometer- und des Quecksilberstandes in der Röhre) zu messen (R. Bunsen *). Steht kein eingetheiltes Rohr *c* zu Gebot, so kann man sich auch eines nicht eingetheilten bedienen, dessen Inhalt man kennt. Sobald nach Oeffnung der Ligatur das Quecksilber innen und aussen gleich hoch steht, schliesst man die Ligatur wieder, lässt dann das in die Röhre eingedrungene Quecksilber in einen graduirten Cylinder fliessen, misst es, zieht sein Volumen von dem Rauminhalt der ganzen Röhre ab und erfährt so das Volumen des ausgetriebenen Gases.

Da man an der Quelle den ganzen Apparat zur wirklichen Analyse der ausgetriebenen Gase nicht leicht zur Hand haben wird, so ist es am sichersten, wenn man sie in zugeschmolzenen Röhren vom Ort der Quelle zum Laboratorium mitnimmt. Man ersetzt zu dem Ende die Röhre *c* durch ähnlich gestaltete, nicht eingetheilte Röhren, welche in der Nähe des dickeren Theiles oben und unten so verengt sind, dass sie später leicht abgeschmolzen werden können, verfährt so wie oben beschrieben, und schmilzt, nachdem das Auskochen vorüber und die Ligatur bei *d* geschlossen ist, die Röhre an den ausgezogenen Stellen mittelst des in §. 207. 22. beschriebenen Löthrohres ab. Es ist zweckmässig, zwei bis drei Röhren auf diese Weise zu füllen. Da die Gesammtmenge des Gases in Bezug auf ein bestimmtes Wasserquantum schon durch den ersten Versuch bekannt ist, so ist es bei den zum Transport des Gases bestimmten Röhren gleichgültig, ob sie alles ausgetriebene Gas enthalten oder ob ein kleiner Theil desselben in der Siedekugel bleibt.

12. Wünscht man die Natur der Gase genau kennen zu lernen, welche der Quelle frei entströmen, so fängt man sie in den in §. 207. 23. genannten und in Fig. 129 abgebildeten Röhrchen oder in den in Fig. 130 abgebildeten ausgezogenen Arzneiflaschen auf. Nachdem man die

*) Gasometrische Methoden S. 18.



Röhrchen oder Flaschen mit dem Mineralwasser gefüllt und mittelst eines Korks oder Kautschukschlauches mit dem Trichter luftdicht verbunden hat, taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter den Quellenspiegel ein und saugt mittelst einer bis auf den Boden des Röhrchens oder der Flasche reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Man dreht jetzt den Apparat unter Wasser um und lässt das Quellengas durch den Trichter aufsteigen. Werden die Blasen in dem Trichterhalse oder unter der Verengerung des Röhrchens zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen.

Man lässt so viel Gas eintreten, dass das Röhrchen und der Hals des Trichters damit erfüllt sind, schiebt alsdann eine Schale unter den Trichter, hebt die Vorrichtung mit Hülfe derselben heraus, erwärmt die verengte Stelle des Röhrchens oder der Flasche zunächst, um die Feuchtigkeit zu entfernen und schmilzt alsdann ab. Da die im Trichter über dem Niveau der Schale emporragende Wassersäule den Druck des Gases gegen den der Atmosphäre verringert, so hat man ein Aufblasen des Glases nicht zu befürchten (R. Bunsen*). Zum Erwärmen und Abschmelzen bedient man sich des §. 207. 22. genannten Löthrohres. Es ist erforderlich, mehrere Röhren oder Flaschen auf diese Art zu füllen.

13. Da die ausströmenden Gase meist nur aus Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, so genügt es oft, in dem Gasgemenge die erstere direct und die Summe der anderen aus dem Verlust zu bestimmen. Man fängt dann die Gase in einem etwas engen graduirten Cylinder auf, verschliesst dessen Mündung, nachdem er sich ganz gefüllt hat, mit dem Finger, stürzt ihn in ein Glas mit Kalilauge um und bestimmt die Menge des unabsorbirten Gases. Auch dieser Versuch ist mehrmals zu wiederholen.

14. Entströmt der Quelle Schwefelwasserstoffgas, so nimmt man, um dieses zu bestimmen, einen grösseren Kolben mit etwas ausgezogenem Halse (§. 207. 26.) zu Hülfe, füllt denselben mit Mineralwasser, schiebt über den Hals ein Stück eines weiten Kautschukschlauchs, welches mit einem starken Quetschhahn versehen ist, steckt in das andere Ende des kleinen Schlauches einen Trichter, füllt diesen ebenfalls mit Wasser, dreht das Ganze unter dem Wasserspiegel um und fängt die Gase auf. Sobald der Kolben gefüllt ist, schliesst man den Quetschhahn, stülpt den Kolben in ein Becherglas um, welches mit überschüssigem Ammon versetztes Kupferchlorid enthält, öffnet den Quetschhahn, lässt soviel von der Lösung eintreten, als man für genügend erachtet, schliesst dann den Hahn, schüttelt, lässt längere Zeit stehen und bestimmt endlich in dem abzufiltrirenden Schwefelkupfer den Schwefel (aus dessen Menge das Volumen

*) *Gasometrische Methoden* S. 3.

des Schwefelwasserstoffs zu berechnen ist) nach §. 148. II. 2. a. Zieht man die so gefundene Menge Schwefelwasserstoff ab von den in 13. bestimmten, durch Kalilauge absorbirbaren Gasen, so erhält man das Volumen der Kohlensäure.

15. Man füllt die grossen Flaschen (§. 207. 6.) mit Wasser. Es ist gewöhnlich nicht nöthig, dasselbe zu filtriren.

16. Man nimmt auf Alles Rücksicht, was die Quelle etwa Besonderes bietet und was überhaupt für die Untersuchung von Interesse sein kann; so namentlich darauf, wie viel Wasser und wie viel freies Gas die Quelle liefert, — ob diese Mengen in verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenem Wasserstande benachbarter Flüsse constant sind oder nicht, — ob das Niveau constant ist, — ob sich in den Ausflussröhren und etwaigen Reservoirs ein schlammiger Absatz oder ein fester Sinter bildet (von welchem dann eine ziemliche Menge mitzunehmen ist), — welcher Formation das Gebirge angehört, in dem die Quelle zu Tage kommt, — wie tief sie entspringt, — wie sie gefasst wurde, — welches die vorwaltende Wirkung des Wassers ist u. s. w.

B. Arbeiten im Laboratorium.

I. Qualitative Analyse.

Dieselbe wird nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, neunte Aufl. §. 209 beschriebenen Weise ausgeführt *).

II. Quantitative Analyse.

§. 209.

Der Gang, den man bei der quantitativen Analyse der Mineralwasser zu befolgen hat, ist verschieden je nach der Abwesenheit oder Gegenwart von kohlensaurem Alkali. Da er bei alkalischen Wassern einfacher ist, so wollen wir zuerst den Gang bei nicht alkalischen betrachten, weil darin der für jene schon fast völlig enthalten ist, und zwar gehen wir dabei von der Annahme aus, dass alle Stoffe vorhanden sind, welche in der Regel neben einander in salinischen Wassern vorzukommen pflegen. — Alsdann soll darauf aufmerksam gemacht werden, inwiefern bei alkalischen Wassern der Gang sich anders gestaltet, sowie was bei der Analyse von Schwefelwassern zu bemerken ist.

*) Mineralwasser, die lange in Krügen aufbewahrt worden sind, zeigen oft Geruch nach Schwefelwasserstoff, auch wenn sie im frischen Zustande ganz frei davon waren. Es rührt dies daher, dass ein Theil der schwefelsauren Salze, in Berührung mit dem feuchten Korke oder anderweitigen organischen Substanzen, zu Schwefelmetallen reducirt wird, aus denen alsdann die freie Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Da das Eindampfen grösserer Wasserquantitäten, wie es zur Bestimmung der in ganz geringen Mengen vorhandenen Substanzen erforderlich ist, viel Zeit in Anspruch nimmt, so lässt man es zweckmässig neben der eigentlichen Analyse hergehen und macht gleich damit den Anfang.

Man verdampft somit nach und nach 10000 bis 20000 Grm. Wasser in einer Platinschale oder auch (aber dann muss auf die Entdeckung und Bestimmung der Thonerde in dieser Portion verzichtet werden) in einer Schale von echtem Porzellan unter Zusatz von soviel absolut reinem, namentlich von Phosphorsäure, Thonerde und Mangan freiem, kohlensaurem Natron, dass die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt*). Das Abdampfen geschieht am reinlichsten in einem besondern Raum, in welchen Niemand Zutritt hat, über Gas- oder Spirituslampen oder auch im Sandbade; dass dabei die grösste Reinlichkeit obwalten muss, bedarf keiner Erwähnung. Man kann daher dieses Geschäft nicht gut in fremde Hand geben. Wenn die Flüssigkeit anfängt concentrirt zu werden, so setzt man das Abdampfen auf dem Wasserbade oder auf dem sehr gelinde warmen Sandbade fort, bis die Masse völlig trocken geworden.

Der eigentlichen Analyse lässt man ferner vorangehen die

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Man bringt eine Flasche Mineralwasser und eine Flasche destillirtes Wasser auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. — Man füllt alsdann ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 Grm. Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem Mineralwasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewichte des Wassers in das Gewicht des Mineralwassers dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. — Hat man ein etwas grosses Gläschen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Piknometer (Fig. 134), so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden.

Fig. 134.

*) Der Zusatz von kohlensaurem Natron bietet Sicherheit, dass sich keine Brom- und Jodwasserstoffsäure aus Brom- und Jodmagnesium verflüchtigt. Sollte ein Wasser gar keine Schwefelsäure enthalten, so setzt man auch ganz wenig schwefelsaures Natron zu, damit es etwa vorhandenem Baryt oder Strontian, die später (pag. 586) als Sulfate abgeschieden werden sollen, an Schwefelsäure nicht fehlt.

Die Quantitäten, welche zu den im Folgenden zu beschreibenden einzelnen Bestimmungen verwendet werden, kann man entweder geradezu durch Wägung bestimmen, oder man kann sie messen, indem man die bei Bestimmung des specifischen Gewichtes benutzte kleine Flasche oder sonstige beliebige Messgefässe anwendet. Ich ziehe das Wägen vor, weil man hierbei am leichtesten beliebige Wassermengen in runden, Gramme ausdrückenden Zahlen nehmen kann.

1. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

Man wägt, je nach der Concentration des Mineralwassers, 200 bis 1000 Grm. desselben in einem Kolben ab und verdampft es vorsichtig, indem man von Zeit zu Zeit wieder zugiesst, in einer gewogenen Platinschale, bei einer den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur. Ist das Wasser sehr gasreich, so ist die Schale, anfangs und nach Zusatz frischer Portionen, mit einem grösseren Uhrglase zu bedecken. Das Abdampfen kann direct über der Lampe ausgeführt werden. Man vollendet es im Wasserbade, trocknet den Rückstand im Luft- oder Oelbade bei 180° C., bis sein Gewicht bei wiederholten Wägungen constant bleibt, und bestimmt dieses *). — Man füllt nun die Schale wieder halb mit destillirtem Wasser; fügt, während man sie mit einer Glasschale bedeckt hält, von Zeit zu Zeit einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, bis man sicher ist, dass die Menge derselben genügt, um alle Salze in Sulfate zu verwandeln, verdampft zur Trockne, glüht (§. 97. 1.) und wägt. Die so erhaltene Zahl liefert eine gute Controle der Analyse (siehe unten). Bei Abdampfungsrückständen, die sehr reich an kohlensaurem Kalk sind, ist es besser, wenn man erst Salzsäure zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und dann mit Schwefelsäure abdampft.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Giebt Chlorbaryum in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sogleich starke Trübung, so versetzt man etwa 500 Grm. Wasser mit Salzsäure, fügt Chlorbaryum zu, lässt 24 Stunden absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 132. I. 1. Entsteht bei der angeführten Probe

*) Die Quantität des Chlormagnesiums erleidet bei dieser Operation eine kleine Verminderung, indem sich ein Theil desselben mit Wasser in der Weise umsetzt, dass Salzsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt. Dieselbe ist jedoch ziemlich unbedeutend und kann meist vernachlässigt werden, da die Gesammtsumme der so gefundenen Salze aus Gründen, welche bereits im §. 205. I. 7. angegeben sind, doch nie genau mit der Summe der direct gefundenen einzelnen Bestandtheile übereinstimmen kann. — Will man die genannte Fehlerquelle thunlichst vermeiden, so kann man, nach Mohr's Vorschlag, das Wasser mit einer gewogenen Quantität geglühten kohlensauren Natrons oder nach Tillmann's Methode (Annal. Chem. Pharm. 81. 369.) unter Zusatz einer bekannten Menge schwefelsauren Kalis abdampfen. Im letzteren Falle entsteht aus Mg Cl und 2 (KO, SO_3) das Doppelsalz $KO, SO_3 + MgO, SO_3$ und KCl.

nur geringe Trübung, so dampft man 1000 bis 2000 Grm. unter Zusatz von Salzsäure auf $^1/_2$, $^1/_4$ oder noch weiter ein und verfährt wie angegeben.

3. Bestimmung des Chlors, Jods und Broms zusammen.

Man säuert 50 bis 1000 Grm. des Wassers mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt den Niederschlag nach §. 141. I. a. — Wasser, welche nur wenig Chlor enthalten, sind vor Zusatz der Salpetersäure zu concentriren. Entsteht dabei ein Niederschlag, so kann derselbe abfiltrirt oder mit Salpetersäure gelöst werden, ehe man mit Silberlösung fällt.

4. Bestimmung der Totalmenge des Kalks, der Magnesia, des Eisens, des Mangans (wenn solches in etwas grösserer Menge vorhanden ist), der Kieselsäure und der Alkalien.

Man wägt eine von den Flaschen (§. 208. 6.), welche an der Quelle mit ganz klarem, nöthigenfalls filtrirtem, Wasser gefüllt worden sind, im Ganzen, giesst dann vorsichtig und ohne einen Tropfen zu verschütten, etwas in ein Becherglas aus und versetzt sowohl das Wasser in letzterem, wie auch jenes in der Flasche mit etwas Salzsäure, so dass dieselbe gelinde vorwaltet. Man bedeckt die Flasche mit einem Uhrglase, das Becherglas mit einer Glasplatte und erwärmt höchst gelinde, bis die Kohlensäure entwichen ist. Den Inhalt beider Gefässe verdampft man sodann in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne und scheidet die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab. Die salzsaure Lösung versetzt man mit Salmiak, fügt kohlensäurefreies Ammon zu, bis zum Vorwalten, dann etwas gelbliches Schwefelammonium, verschliesst den fast ganz angefüllten Kolben und lässt in gelinder Wärme 12 Stunden lang stehen; dann filtrirt man rasch ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt worden ist.

a. Im Niederschlage muss man Rücksicht nehmen auf Eisen, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure (auch können darin noch Spuren von Kalk und Magnesia sein). Gewöhnlich bestimmt man darin nur das Eisen (wohl auch das Mangan) und ermittelt die Spuren der Phosphorsäure und Thonerde in dem Rückstande der eingedampften grösseren Wassermenge.

Man löst den hier erhaltenen Niederschlag zu dem Behufe durch Erhitzen mit Salzsäure, kocht mit etwas Salpetersäure, filtrirt, sättigt fast mit kohlensaurem Natron, fügt dann essigsaures Natron zu, kocht und scheidet überhaupt das Eisenoxyd sammt etwaiger Phosphorsäure und Thonerde *) nach §. 159 (57. d.) ab. Den Niederschlag löst man in Salzsäure,

*) Wenn auch im Wasser wenig oder keine Thonerde vorhanden ist, kann dieser Niederschlag doch welche enthalten, die aus den Gefässen aufgenommen worden ist.

fällt die Lösung mit Ammon, wägt das geglühte Eisenoxyd und controlirt die Bestimmung, indem man das wieder gelöste nochmals maassanalytisch (§. 113. 2.) bestimmt. Eine etwaige Differenz dieser beiden Bestimmungen ist nicht geeignet, als Thonerdebestimmung oder Phosphorsäurebestimmung zu gelten, da die in der relativ kleinen Wassermenge vorhandene Thonerde und Phosphorsäure in der Regel nicht wägbar sein wird. Man achte darauf, ob beim Lösen des gewogenen Eisenoxyds in Salzsäure nicht etwa Kieselsäure zurückbleibt, d. h. nicht mehr, als der Filterasche entspricht.

Aus der Flüssigkeit, welche von dem basisch-essigsauren Eisenoxyd abfiltrirt ist, fällt man das Mangan durch Chlor, §. 159 (58. β.), oder durch Schwefelammonium, §. 159 (54). Das Filtrat prüft man auf Kalk und später auf Magnesia. Finden sich Spuren derselben, so sammelt man sie auf kleinen Filtern und glüht diese mit den die Hauptmengen enthaltenden (siehe b.). — Anstatt das Mangan mit Chlor oder Schwefelammonium zu fällen, kann man auch der Flüssigkeit ein wenig Chlorzink zufügen, dann mit kohlensaurem Natron fällen und im geglühten Niederschlage das Mangan nach §. 159 (59) bestimmen. Fällt man dann die im Kölbchen gebliebene Lösung mit Ammon und Schwefelammonium, so kann man im Filtrat etwaige Spuren von Kalk und Magnesia immer noch bestimmen.

Anstatt nach der angegebenen Methode kann man in dem fraglichen Niederschlage Eisen und Mangan auch geradezu maassanalytisch bestimmen, indem man zuerst das Mangan nach §. 160 (92), dann im Rückstande das Eisen ermittelt.

b. Im Filtrate bestimmt man den Kalk mit reinem (kali- und natronfreiem) oxalsauren Ammon, von dem eine vollkommen genügende Menge zuzusetzen ist §. 154 (30). Nachdem der Niederschlag gewogen, ist er genau zu prüfen, ob er keine Magnesia enthält, — findet sich solche, so ist sie gesondert zu bestimmen und als reine Magnesia von dem Gewicht des magnesiahaltigen kohlensauren Kalks abzuziehen.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zunächst in einer Porzellanschale zur Trockne und glüht den Rückstand gelinde zur Entfernung der Ammonsalze in einer Platinschale (S. 75). Im Rückstande trennt man schliesslich die Magnesia von den Alkalien, am bequemsten nach §. 153 (18). Die abgeschiedene Magnesia löst man in Salzsäure, setzt Ammon zu und fällt sie als phosphorsaure Ammonmagnesia. Man vermeidet hierdurch die Fehler, welche durch einen Kieselsäure- und Thonerdegehalt der Magnesia (welche Verunreinigungen aus der Porzellanschale aufgenommen worden sind) so leicht entstehen. Die Chloralkalimetalle sind nach dem Wägen auf ihre Reinheit zu prüfen (Seite 377, Anmerkung).

War die Quantität der Schwefelsäure gering, so ist die Lösung der Chloralkalimetalle frei davon, da die geringe Menge schwefelsauren Salzes beim Glühen mit Salmiak zersetzt worden ist. Da man dies aber

nie ganz gewiss wissen kann, und ein wiederholtes Abdampfen mit Salmiak etwas lästig ist, so kann man recht gut folgendermaassen verfahren. Man bringt mit einem Glasstabe einige Tropfen von der Lösung der reinen und gewogenen Chloralkalimetalle in ein Proberöhrchen, fügt ein paar Tropfen alkoholische Chlorstrontiumlösung und ein wenig Weingeist zu. Entsteht kein Niederschlag, so ist die Abwesenheit von Schwefelsäure bewiesen. Man vereinigt in dem Falle die Probe wieder mit der Hauptflüssigkeit und bestimmt das Kali darin nach §. 152 (2). — Entsteht aber ein Niederschlag, so fällt man die ganze Lösung vorsichtig in derselben Art wie die Probe, filtrirt nach längerem Stehen den nach §. 102 zu bestimmenden schwefelsauren Strontian ab und ermittelt im Filtrate das Kali, §. 152 (2). Der schwefelsaure Strontian muss gewogen werden, damit man die Menge des Natrons mit Genauigkeit berechnen kann. Man findet sie, indem man von dem in der Schale gewogenen Rückstande erstens das Chlorkalium, zweitens das der gefundenen Schwefelsäure entsprechende Gewicht schwefelsauren Natrons abzieht. Der Rest ist Chlornatrium. Aus den beiden letzten Salzen ergiebt sich somit das Natron.

Die beschriebene Methode kann in vielen Fällen, so namentlich wenn nur Spuren von Mangan zugegen sind, vereinfacht werden, indem man die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit geradezu mit kohlensäurefreiem Ammon versetzt, den Niederschlag abfiltrirt, auswäscht, wieder in Salzsäure löst und die Lösung nochmals mit Ammon fällt. Der so erhaltene Niederschlag wird getrocknet, geglüht, gewogen, wieder in Salzsäure gelöst, dabei etwa vorhandene Kieselsäure berücksichtigt und schliesslich in der Lösung das Eisen zur Controle maassanalytisch bestimmt. — Bei Anwesenheit von Thonerde und Phosphorsäure ist die maassanalytische Bestimmung die entscheidende. Wünscht man das Mangan sicher mit dem Eisen zu fällen, so setzt man der Lösung vor der Fällung unterchlorige Säure oder Chlorwasser zu.

Häufig zieht man es auch vor, in der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit nur Kalk und Magnesia nach §. 154 (30), die Alkalien aber in einer besonderen Wassermenge zu bestimmen. In dem Falle kocht man etwa 500 bis 1000 Grm. Wasser mit reiner Kalkmilch, am besten in einer Silberschale, engt das Filtrat ein, fällt den Kalk mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon, filtrirt und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle. Wenn wenig Schwefelsäure im Wasser ist, genügt es beim Abdampfen der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit zuletzt etwas Salmiak zuzusetzen; ist dagegen viel Schwefelsäure vorhanden, so füge man gleich anfangs vor dem Zusatz der Kalkmilch eine der bekannten Schwefelsäure äquivalente Menge Chlorbaryum zu. Auch bei diesem Verfahren ist in Betreff der Chloralkalimetalle das auf S. 377 in der Anmerkung Gesagte nie ausser Acht zu lassen.

5. Bestimmung des Kalkes, der Magnesia, des Eisens (und Mangans) in dem beim Kochen entstehenden Niederschlage, sowie des Kalkes und der Magnesia im gekochten Wasser.

Man kocht 500 bis 1000 Grm. des Wassers in einem Glaskolben etwa zwei Stunden lang, indem man von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser durch destillirtes ersetzt. (Gebraucht man diese Vorsicht nicht, so muss man fürchten, dass mit den kohlensauren Erden Gyps niederfällt.) Alsdann filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn aus.

Im Filtrat trennt und bestimmt man Kalk und Magnesia nach §. 154 (30).

Den Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, erhitzt mit etwas Salpetersäure und bestimmt in der Lösung Eisen, (Mangan), Kalk und Magnesia, wie in 4.

Durch diese Bestimmung wird man in den Stand gesetzt, zu beurtheilen, ein wie grosser Theil des Kalks und der Magnesia als Bicarbonate vorhanden sind. Man hat jedoch zu berücksichtigen, dass auch die einfachkohlensauren Salze der genannten alkalischen Erden nicht ganz unlöslich in Wasser sind und muss in dieser Beziehung eine Correction anbringen, wenn man der Wahrheit möglichst nahe kommen will.

6. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Hierzu dienen die an der Quelle vorbereiteten Flaschen §. 208 (8). Die Bestimmung wird mit zwei oder drei Flaschen genau nach §. 139. I. b. ausgeführt. — Aus den erhaltenen Resultaten, welche gut übereinstimmen müssen, nimmt man das Mittel. Hat man das Wasser, aus dem die Baryt- beziehungsweise Kalk-Niederschläge herstammen, gemessen, so muss man die Anzahl der Cubikcentimeter mit dem gefundenen specifischen Gewichte multipliciren, um die Quantität der Gramme Wasser zu ermitteln, denen die gefundene Kohlensäure entspricht.

7. Bestimmung des Baryts, Strontians, Lithions, Manganoxyduls, der Thonerde und der Phosphorsäure, sowie des Jods und Broms.

Man verwendet zur Bestimmung dieser in kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile den durch Abdampfen der 10000 bis 20000 Grm. Wasser erhaltenen Rückstand (s. §. 209, Eingang).

Die völlig trockene Salzmasse zerreibt und erhitzt man mit Weingeist von 96 Proc. wiederholt, bis man sicher sein kann, etwa vorhandene Jod- und Bromalkalimetalle gänzlich in Lösung zu haben.

a. Das alkoholische Filtrat destillirt man unter Zusatz von zwei Tropfen reiner Kalilauge in einem Kolben im Wasserbade zur Trockne,

kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol mehrmals aus, destillirt das Filtrat unter Zusatz eines Tropfens reiner Kalilauge wiederum zur Trockne und glüht — zur Zerstörung organischer Substanzen — den Rückstand ganz gelinde.

Mit der so erhaltenen geringen Salzmasse verfährt man — namentlich wenn man noch nicht gewiss weiss, ob Jod zugegen ist — am besten nach §. 169 (227), weil diese Methode sowohl die Entdeckung, als auch die Bestimmung und Abscheidung des Jods herbeiführt, so dass alsdann das Brom ebenfalls bestimmt werden kann. — Uebrigens habe ich diesen Gegenstand §. 169. 3 (226 bis 229) so ausführlich besprochen, dass ich hier auf jene Darlegung verweisen kann.

Da in die alkoholische Lösung Lithionspuren übergegangen sein können, so befreit man nach Ausfällung des Broms das Filtrat durch Salzsäure vom überschüssigen Silber, und fügt sowohl diese Lösung, als auch die hauptsächlich aus Chlornatrium bestehende Salzmasse, welche beim Auskochen des ersten Destillationsrückstandes mit absolutem Alkohol blieb, wieder zu dem Hauptrückstande des Mineralwassers.

b. Den beim Auskochen mit Alkohol gebliebenen gesammten Rückstand übergiesst man mit Wasser, fügt vorsichtig Salzsäure zu, bis sauer, dann verdampft man zur Trockne. Die trockene Salzmasse nimmt man mit Wasser unter Zusatz von sehr wenig Salzsäure auf, setzt ein gleiches Volum Alkohol *) zu, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt den unlöslich bleibenden Rückstand (welcher neben Kieselsäure allen etwa vorhandenen Baryt und Strontian als Sulfate enthalten muss und nebenbei Gyps zu enthalten pflegt) ab.

aa. Diesen Rückstand kocht man nach dem Auswaschen und Trocknen, und nachdem man die Filterasche mit demselben vereinigt hat, mit kohlensaurem Natron und Natronlauge, um den Haupttheil der Kieselsäure zu lösen. Das Ungelöste schmelzt man mit etwas kohlensaurem Natronkali und kocht mit Wasser aus, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Den Rückstand (in welchem Baryt und Strontian im Zustande kohlensaurer Salze enthalten sein müssen) löst man in sehr wenig verdünnter Salzsäure und trennt Baryt, Strontian und Kalk, nach §. 154 (26).

bb. Die von dem kieselsäurehaltigen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Abdampfen von dem Weingeist, oxydirt mit Salpetersäure, neutralisirt sie mit vollkommen reinem (ganz phosphorsäurefreiem) kohlensauren Kali oder Natron fast und fällt dann mit ebenfalls ganz reinem (kalk-, strontian- und phosphorsäurefreiem) kohlensauren Baryt, lässt in verstopftem Kolben 12 Stunden kalt stehen, filtrirt dann und wäscht gut aus.

α. Den Niederschlag, welcher alles Eisenoxyd, ferner Thonerde (sowohl ursprünglich im Wasser vorhandene, als auch — beim Abdampfen in Porzellan — aus diesem aufgenommene) und Phosphorsäure neben überschüssigem kohlensauren und schwefelsauren Baryt enthält (auch

*) Schwefelsaurer Strontian ist in wässeriger Kochsalzlösung etwas löslich.

noch Fluorcalciumspuren enthalten kann), erhitzt man mit Salzsäure und fällt den gelösten Baryt mit nur in geringem Ueberschuss zuzusetzender Schwefelsäure aus. Man verdampft jetzt im Wasserbade, um den Ueberschuss der Salzsäure möglichst zu entfernen, löst den Rückstand in Wasser, bringt ihn in einen kleinen Kolben, fügt Weinsäure, dann Ammon zu und lässt 12 Stunden stehen. Scheidet sich ein kleiner Niederschlag aus, so ist derselbe abzufiltriren und zu untersuchen. Er kann Fluor*) und Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk enthalten. Die klar gebliebene oder abfiltrirte Lösung versetzt man jetzt mit Schwefelammonium und lässt im verstopften Kolben stehen, bis die Flüssigkeit rein gelb erscheint. Man filtrirt alsdann von dem Schwefeleisen ab, und verdampft das Filtrat in einer Platinschale, indem man, um der Phosphorsäure überschüssige fixe Basis darzubieten, etwas reines kohlensaures Natron und — um die Weinsäure leichter zu zerstören — etwas reinen Salpeter zusetzt. Zuletzt erhitzt man zum Glühen, bis der Rückstand weiss geworden. Man setzt dann Wasser und Salzsäure zu, bis sich Alles gelöst hat**) und fällt die klare Flüssigkeit mit Ammon. Entsteht ein Niederschlag (Thonerdehydrat oder phosphorsaure Thonerde, oder ein Gemenge beider), so wird derselbe abfiltrirt und gewogen. Das Filtrat versetzt man mit ein wenig schwefelsaurer Magnesia. Entsteht hierdurch neuerdings ein (nach §. 134. I. b. zu bestimmender) Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia, so kann der Thonerdeniederschlag als phosphorsaure Thonerde (PO_5, Al_2O_3) in Rechnung gebracht werden. Entsteht dagegen keiner, so muss in dem genannten Niederschlage die Phosphorsäure bestimmt werden, was nach §. 134. I. b. β. geschehen kann. — Ich bemerke nochmals ausdrücklich, dass die gefundene Thonerde nur dann als zum Wasser gehörig betrachtet werden kann, wenn das Abdampfen etc. in Platin- oder Silbergefässen vorgenommen wurde.

β. Die von dem durch kohlensauren Baryt erzeugten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird in verschlossener Flasche mit Salmiak, Ammon und Schwefelammonium versetzt. Den Niederschlag von Schwefelmangan filtrirt man nach 12 Stunden ab, löst ihn in Salzsäure, erhitzt, fällt die Spur hier gewöhnlich noch vorhandenen Barytes mit etwas Schwefelsäure, setzt dann, ohne den Niederschlag abzufiltriren, wiederum Ammon und Schwefelammonium zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht aus, behandelt mit Salzsäure, filtrirt und bestimmt endlich das Mangan nach §. 109. 1. α.; oder man versetzt die salzsaure Lösung des erstgefällten Schwefelmangans mit etwas Chlorbaryum, fällt mit kohlensaurem Natron und bestimmt das Mangan volumetrisch nach §. 159. (59).

---

*) Auf keinen Fall kann aus hier etwa gefundenem Fluor ein Schluss auf dessen Menge gezogen werden, da sich der grössere Theil beim anfänglichen Abdampfen mit Salzsäure als Kieselfluor verflüchtigt hat.

**) Das Erhitzen des salpeterhaltigen Rückstandes mit Salzsäure darf nicht in der Platinschale vorgenommen werden.

In der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit ist jetzt noch das Lithion zu bestimmen. Man versetzt sie zunächst mit kohlensaurem Ammon und Ammon und filtrirt nach dem Absitzen den kohlensauren Kalk und Baryt ab. Das Filtrat verdampft man zur Trockne und entfernt das Chlorammonium durch gelindes Glühen, dann kocht man — zur Entfernung der Magnesia — den Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas reiner Kalkmilch, filtrirt, fällt den Kalküberschuss vorsichtig mit Ammon, kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch Glühen und behandelt den Rückstand unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure *) mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether. Ist Chlorlithium zugegen, so löst es sich darin. Diese Lösung lässt man verdunsten und prüft die mässig concentrirte wässerige Lösung des Rückstandes, ob sie mit Ammon und kohlensaurem Ammon ganz klar bleibt. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die Spuren von Baryt, Kalk oder Magnesia durch Wiederholung der angegebenen Operationen abgeschieden werden. Man verdampft aufs Neue zur Trockne, glüht ein wenig, behandelt den Rücktand nochmals unter Zusatz von ein wenig Salzsäure mit absolutem Alkohol und Aether, filtrirt, sofern etwas ungelöst bleibt, lässt die Lösung verdunsten und bestimmt schliesslich das Lithion nach §. 152 (7).

8. Bestimmung des Ammons.

Zur Bestimmung des Ammons habe ich mich bei der Analyse des Wiesbadener Kochbrunnenwassers mit gutem Erfolge nachstehender Methode bedient.

Etwa 2000 Grm. Wasser wurden unter Zusatz einer geringen, gemessenen Menge verdünnter Salzsäure mit grösster Sorgfalt in einer tubulirten Retorte bis auf einen kleinen Rest verdampft. Mittelst eines Trichterrohres wurde alsdann eine gemessene Quantität frisch bereiteter Natronlauge zugegossen, und der Inhalt der mit dem Halse etwas aufwärts gerichteten Retorte so lange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit fast völlig verdampft war. Die sämmtlichen entweichenden Dämpfe leitet man am besten durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einem Kolben auf, der ein wenig mit einer kleinen gemessenen Menge Salzsäure angesäuertes Wasser enthält. Den in dieser Flüssigkeit enthaltenen Salmiak führt man alsdann durch Abdampfen mit einer gemessenen Menge Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid über (§. 99. 2.). Nachdem dieser Versuch beendigt ist, stellt man einen Gegenversuch mit denselben Mengen Salzsäure, Natronlauge und Platinchlorid an. Zieht man die kleine Menge Platinsalmiak, welche derselbe geliefert hat, ab von der erst erhaltenen, so ergiebt sich die Menge, welche aus dem Wasser stammt, mit grosser Genauigkeit.

---

*) Chlorlithium wird selbst bei gelindem Glühen flüchtig, §. 152. (7.)

Statt dieser Methode kann man sich auch der einfacheren bedienen, welche Boussingault*) vorgeschlagen und mit bestem Erfolge angewandt hat. Dieselbe besteht in Folgendem:

Man destillirt in einer Destillirblase eine grössere Menge (etwa 10 Liter) des Wassers, bis ungefähr $^2/_5$ übergegangen sind (bei salinischen Wassern muss jedenfalls etwas Natronlauge oder Kalkmilch zugegeben werden, wenn man sicher sein will, das Ammon im Destillate zu erhalten). Dieses Destillat bringt man nunmehr in einen Glaskolben, der mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, und destillirt $^1/_5$ ab. Das darin enthaltene Ammon bestimmt man, indem man 5 oder 10 CC. einer sehr verdünnten Schwefelsäure zufügt und deren Ueberschuss durch eine Natronlauge abstumpft, von der 5 CC. 1 CC. der Schwefelsäure neutralisiren (vergl. §. 99. 3.). Man destillirt jetzt ein zweites $^1/_5$ ab und untersucht dasselbe auf gleiche Art. In der Regel enthält schon die erste Portion alles Ammon.

9. Bestimmung der Salpetersäure.

Man dampft eine grössere Menge des Wassers unter Zusatz überschüssigen reinen kohlensauren Natrons ein, filtrirt den sich bildenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bringt die Lösung zur Trockne, mischt den Rückstand gleichmässig, wägt ihn und bestimmt in abgewogenen Theilen desselben die Salpetersäure nach der von mir abgeänderten Pelouze'schen Methode, Seite 366.

10. Entdeckung und Bestimmung der Quellsäure und der Quellsatzsäure.

Man kocht eine grössere Menge des beim Eindampfen des Wassers entstehenden Niederschlages mit Kalilauge etwa eine Stunde lang, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den in der Regel entstehenden Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann neutrales essigsaures Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist er quellsatzsaures Kupferoxyd (welches, nach Mülder, veränderliche Mengen von Ammon enthält, und dessen Gehalt an Kupferoxyd, bei einer Bestimmung, nach vorhergegangenem Trocknen bei 140° C., 42,8 Procent betrug). Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammon versetzt, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, dann erwärmt. Entsteht ein bläulich grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd, welches, bei 140° C. getrocknet, nach einer Bestimmung Mulder's 74,12 Procent Kupferoxyd enthält**).

---

*) Compt. rend. 36. 814. — Pharm. Centralbl. 1853. 369.

**) Näheres über Quellsäure und Quellsatzsäure ergiebt die Arbeit Mulder's, Journ. f. prakt. Chem. 32. 321.

11. Entdeckung und Bestimmung anderweitiger nicht flüchtiger organischer Materien.

Fast alle Mineralwasser enthalten solche, wenn auch nur in Spuren. Die Art derselben ist verschieden. Manche sind von harzartiger Natur, gehen dann in die Alkohollösung des Mineralwasserrückstandes über und scheiden sich aus, wenn man diese, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, abdestillirt. Sind sie anwesend, so kann eine etwaige quantitative Bestimmung derselben bei Gelegenheit der Jod- und Brombestimmung (s. §. 209. 7. a.) ausgeführt werden. — Eine andere Classe von organischen Materien löst sich nicht in Weingeist, kommt aber in Lösung, wenn man den Mineralwasserrückstand mit Wasser kocht. Will man die Menge dieser organischen Stoffe, die gewöhnlich — in Ermangelung genauerer Kenntniss ihrer Natur — als Extractivstoffe bezeichnet werden, dem Gewichte nach bestimmen, so verdampft man den Wasserauszug des mit Alkohol erschöpften Mineralwasserrückstandes mit kohlensaurem Natron zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt, verdampft die Lösung und trocknet den Rückstand scharf (bei 140° C.), bis er keine Gewichtsverminderung mehr zeigt. Alsdann glüht man ihn gelinde, bis die eintretende Schwärzung wieder verschwunden ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem getrockneten und dem geglühten Rückstande giebt die Menge des Extractivstoffs an.

Zuweilen sind auch in dem mit Alkohol und Wasser erschöpften Mineralwasserrückstande noch geringe Mengen von organischen Materien enthalten, wollte man aber versuchen, solche aus der Gewichtsdifferenz des scharf getrockneten Rückstandes beim Glühen zu bestimmen, so würde man ein ganz unrichtiges Resultat erhalten, da unter diesen Umständen — um nur eine Fehlerquelle zu nennen — die kohlensaure Magnesia ihre Kohlensäure verliert.

12. Entdeckung und Bestimmung flüchtiger organischer Säuren.

Bei Untersuchung der Mineralquellen zu Brückenau in Baiern fand Scherer*) darin auch Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorkommen, welches zuvor in Mineralwassern nicht beobachtet worden war. Bald nachher wies ich die gleichen Säuren, wenn auch nur in Spuren, im Weilbacher Schwefelwasser nach **). Soll ein Mineralwasser auf solche geprüft werden, so muss es in ganz frischem Zustande verwendet werden, da sonst die fraglichen Säuren Producte eines nachträglich stattgehabten Umsetzungsprocesses sein können. Das Ver-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 257.
**) Journ. f. prakt. Chem. 70. 15.

fahren, welches Scherer zur Bestimmung der Säuren anwandte, war das folgende.

Grössere Mengen des Mineralwassers, welchem, sofern es kein doppeltkohlensaures Alkali enthält, kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen ist, werden verdampft und die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt. Die concentrirte Mutterlauge säuert man mit Schwefelsäure vorsichtig an und fällt das Chlór mittelst schwefelsauren Silberoxyds in der Art aus, dass eher eine Spur Chlor als Silber vorwaltet. Das Filtrat destillirt man, so lange die übergehende Flüssigkeit sauer reagirt, sättigt das Destillat mit Barytwasser, entfernt einen etwaigen Barytüberschuss durch Kohlensäure, kocht, engt ein, filtrirt, verdampft in gewogener Schale zur Trockne, trocknet bei 100° C. und wägt die Gesammtmenge der Barytsalze. Man extrahirt den Rückstand mit warmem Weingeist. Der ameisensaure Baryt bleibt dabei ungelöst; nachdem er getrocknet und gewogen ist, prüft man ihn mittelst Silberlösung und mit Quecksilberchlorid. Die weingeistige Lösung der übrigen Barytverbindungen verdampft man in gelinder Wärme, nimmt den grössten Theil des Rückstandes mit viel Wasser auf und fällt mit schwefelsaurem Silberoxyd den Baryt vorsichtig aus. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt man unter dem Exsiccator verdunsten. Sobald eine hinreichende Menge Silbersalz angeschossen ist, nimmt man dasselbe aus der Flüssigkeit heraus, trocknet es über Schwefelsäure und verwendet es zur Aequivalentbestimmung. Zuletzt trocknet man auch den Rest vollends über Schwefelsäure, presst zwischen Fliesspapier, trocknet über Schwefelsäure und analysirt.

Andererseits bestimmt man zur Controle in einem anderen Theil der in Weingeist gelöst gewesenen Barytsalze die Barytmenge durch Schwefelsäure. Hierbei giebt sich dann auch der eigenthümliche Geruch der flüchtigen fetten Säure (Propionsäure, Buttersäure etc.) zu erkennen, auch lassen sich, wenn die Flüssigkeit concentrirt genug war und einige Zeit ruhig gestanden hatte, an deren Oberfläche unter dem Mikroskope zuweilen deutliche fettige Tröpfchen erkennen.

13. Was Borsäure und Fluor betrifft, so genügt in der Regel deren Nachweisung *). Ich unterlasse es daher, zu ihrer quantitativen Bestimmung besondere Methoden anzugeben. Sollte letztere jedoch in besonderen Fällen ausgeführt werden müssen, so verfährt man nach den im allgemeinen Theile angegeben Methoden.

---

*) In Betreff der Auffindung des Fluors vergleiche J. Nicklè's Compt. rend. 1857, 44. 679. — Journ. f. prakt. Chem. 71. 383. Es wird daselbst empfohlen, die anzuwendende Schwefelsäure sorgfältig von Fluor zu befreien, ehe man sie anwendet, und die übliche Glasplatte durch ein Bergkrystallplättchen zu ersetzen.

14. Untersuchung der Quellengase.

§. 210.

Sollen endlich die an der Quelle aufgefangenen und in Röhren eingeschlossenen Gasarten untersucht werden, seien es die durch Kochen im luftleeren Raum aus dem Wasser ausgetriebenen (§. 208. 11.), seien es die frei aus der Quelle sich entwickelnden (§. 208. 12.), so füllt man eine graduirte Röhre von der Einrichtung, welche S. 26 beschrieben und in Fig. 2 abgebildet ist, mit Quecksilber *), nachdem man sie vorher innen mit einem Wassertropfen befeuchtet hat, taucht die das Gas enthaltende Glasröhre in der Quecksilberwanne unter, bricht die Spitze ab und lässt das Gas durch geeignetes Neigen in die Röhre steigen. Nachdem man das Gasvolumen genau und unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes abgelesen hat, schiebt man eine an einen Platindraht angeschmolzene, mit Wasser befeuchtete Kugel von Kalihydrat ein **), welches ausser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthält, und trägt Sorge, dass das andere Ende des Drahtes nicht über die Oberfläche des Quecksilbers herausragt, weil sonst längs dem Drahte, welcher vom Quecksilber nicht benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der äusseren Luft unfehlbar eintreten würde. Wenn das Gasvolumen nicht mehr abnimmt, ersetzt man die feuchte Kalikugel durch eine trockene, nimmt auch diese nach einer Stunde heraus und liest dann ab. Das absorbirte Gas ist Kohlensäure und, sofern solches vorhanden war, Schwefelwasserstoffgas (dessen Menge bereits bestimmt worden ist, aber erforderlichenfalls auch bestimmt werden kann, indem man das in der Kalikugel enthaltene Schwefelkalium nach S. 364. c. ermittelt).

Der Gasrückstand besteht in der Regel nur aus Sauerstoffgas und Stickgas und kann dann genau so untersucht werden, wie es bei der atmosphärischen Luft angegeben werden wird. Vermuthet man darin Sumpfgas, so nimmt man zunächst das Sauerstoffgas weg mit Hülfe einer eingeschobenen stark befeuchteten, unter warmem Wasser an einen Platindraht angegossenen Phosphorkugel. Das Gas muss mit derselben an einem mässig warmen Orte so lange in Berührung bleiben, als noch weisse Nebel von phosphoriger Säure rings um die Kugel sichtbar sind. Treten bei 15° bis 25° C. keine Nebel auf, so darf man nicht annehmen, es sei kein Sauerstoff vorhanden, indem die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen die langsame Verbrennung des Phosphors verhindert. Man muss in dem Falle die Phosphorkugel zuweilen bis nahe dem Schmelzpunkte erhitzen, um die Absorption des Sauerstoffs einzuleiten (Bunsen). Zuletzt wer-

*) Siehe Seite 504, Anmerkung.

**) Solche Kugeln stellt man dar, indem man geschmolzenes krystallisirtes Kalihydrat in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Mm. innerem Durchmesser eingiesst, während das Ende des Platindrahtes bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzt die Kugel an dem Drahte fest. Den angeschmolzenen Hals kann man mit einem Messer entfernen.

den die phosphorigsauren Dämpfe, deren Tension nicht wohl in Rechnung gebracht werden kann, durch eine befeuchtete Kalikugel absorbirt, das Gas mit einer Kalihydratkugel getrocknet und in diesem Zustande gemessen. — Statt der Phosphorkugel kann man sich zur Entfernung des Sauerstoffes auch einer Papiermachékugel bedienen, welche mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist und welche man erforderlichenfalls nach längerer Zeit durch eine zweite ersetzt. Auch nach dieser Operation trocknet man das Gas mittelst einer Kalihydratkugel. Bunsen giebt dieser Methode den Vorzug. Die Zusammensetzung des Gasrückstandes, welcher entweder nur Stickgas oder Stickgas + Grubengas zu sein pflegt, wird nunmehr ermittelt, indem man denselben ganz oder theilweise in ein Eudiometer (Seite 26, Fig. 1) bringt, ihn — zur Vermeidung von Salpetersäurebildung — mit 8 bis 12 Vol. Luft und 2 Vol. Sauerstoff mischt, und versucht das Gasgemenge zu verpuffen. Gelingt dies nicht, so fügt man so viel elektrolytisches Knallgas hinzu, bis die Grenze der Verbrennlichkeit erreicht ist, lässt schliesslich die erzeugte Kohlensäure wieder absorbiren, berechnet daraus das Grubengas und findet aus der Differenz das Stickgas. — Ich gehe hier auf die Einzelnheiten des Verfahrens nicht näher ein, da sie aufs Vollkommenste und Beste in Bunsen's „gasometrischen Methoden" beschrieben sind, welches treffliche Werk Keinem fehlen darf, der sich mit Gasanalysen beschäftigen will.

Um festzustellen, ob überhaupt in dem nach Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs gebliebenen Gasrückstande Kohlenwasserstoffgas zugegen ist, habe ich mich öfters mit gutem Erfolge auch des folgenden Verfahrens bedient. Man schiebt den einen Schenkel einer engen Uförmigen Glasröhre in den Cylinder, in welchem der Gasrückstand enthalten und über Wasser abgesperrt ist, während man den andern Schenkel mit einem Stückchen Kautschukschlauch verbindet und dieses mit einem Quetschhahn abschliesst.

Man stellt jetzt einen Apparat her, welcher aus folgenden Theilen besteht:

Einem kleinen Uförmigen Rohr, welches etwas Kalilauge enthält und nach aussen mit einem rechtwinklig gebogenen Röhrchen endigt, welches ein kleines Stück mit einer Schraubklemme geschlossenen Kautschukschlauches trägt. Dasselbe ist auf der andern Seite verbunden mit einem zweiten, mit Kalihydrat gefüllten kleinen Uförmigen Rohre; nun folgt ein 2 Decimeter langes Stück einer dünnen Verbrennungsröhre, welche mit in Sauerstoffgas ausgeglühten und hierdurch stark oxydirten feinen Kupferdrehspänen in der Mitte, auf eine Strecke von etwa 8 Centimeter, ziemlich dicht gefüllt ist. Dieses ist verbunden mit einem etwas grösseren Uförmigen Rohr, in welchem etwas Kalkwasser enthalten ist, dann folgt ein Kalihydratrohr und endlich ein Aspirator. Nachdem man dessen Hahn geöffnet und sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat, erhitzt man die Kupferdrehspäne mittelst zweier Gaslampen

zum Glühen, öffnet die Klemme vorsichtig und lässt 5 Minuten lang einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Derselbe darf das Kalkwasser nicht im mindesten trüben. Wäre dies doch der Fall, so erneuert man das Kalkwasser nach dem ersten Ausglühen und wiederholt den Versuch. Bleibt das Kalkwasser klar, so verbindet man mittelst eines kleinen Glasröhrchens den mit dem Quetschhahn geschlossenen und den mit der Klemme versehenen Kautschukschlauch. Da ersterer, welcher die in den Glascylinder reichende Schenkelröhre abschliesst, noch geschlossen ist, so geht keine Luftblase mehr durch den Apparat. Jetzt öffnet man den Quetschhahn ein wenig, und lässt so das Gas des Gascylinders ganz langsam eintreten. Seine Menge ist in der Regel so gering, dass sie gänzlich in der ersten Uförmigen Röhre bleibt. Nachdem das Gas ganz aufgesaugt ist, lässt man auch etwas Wasser eintreten und schliesst den Quetschhahn erst dann, wenn das Wasser eben in das Glasröhrchen hinter demselben getreten ist. Man schliesst jetzt die Klemme, nimmt das Kautschukröhrchen mit dem Quetschhahn weg und lässt nun, indem man die Klemme ein wenig öffnet, hinlänglich lange Zeit einen ganz langsamen Luftstrom über das glühende Kupferoxyd gehen. Derselbe führt das zuvor eingetretene Gas mit. Enthielt dasselbe Kohlenwasserstoff, so trübt sich das Kalkwasser durch kohlensauren Kalk, und ist die Trübung hinlänglich bedeutend, so lässt sich der kohlensaure Kalk und somit auch die Menge des Sumpfgases quantitativ bestimmen.

Modificationen des angegebenen Ganges, welche durch die Anwesenheit eines fixen kohlensauren Alkalis bedingt werden.

§. 211.

1. In einem Mineralwasser, welches kohlensaures Alkali enthält, kann kein an und für sich lösliches Kalk- und Magnesiasalz enthalten sein, sondern allen Kalk und alle Magnesia, welche man findet, hat man als durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlensaure Salze zu betrachten, wenngleich beim Kochen des Wassers nicht alle Magnesia aus dem Wasser niedergeschlagen wird, indem sich stets ein wenig des Doppelsalzes von kohlensaurem Natron mit kohlensaurer Magnesia bildet. Es fällt daher die besondere Bestimmung von Kalk und Magnesia in dem beim Kochen entstehenden Niederschlage und im gekochten Wasser weg. — Im Uebrigen kann man die Bestimmungen nach §. 209 ausführen.

2. Ist das Wasser so verdünnt, dass man dasselbe, um Chlor und Schwefelsäure bestimmen zu können, stark eindampfen muss, so kann ich auch das folgende Verfahren sehr empfehlen.

1. Bestimmung des Chlors, des Eisenoxydnls, Manganoxyduls, des Kalks und der Magnesia.

Man verdampft das Wasser mehrerer gewogener Flaschen (etwa 2000 Grm.) in einer Porzellanschale auf ein Fünftel. Die Flaschen spült man aus und dampft das Waschwasser mit ein. Ob beim Ausspülen ein etwaiger Eisenoxydniederschlag ganz aus den Flaschen geht oder nicht, ist gleichgültig. Das eingeengte Wasser filtrirt man durch ein mit etwas Salpetersäure und Wasser vollkommen ausgewaschenes Filter und wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aufs Beste aus.

a. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt das niederfallende Chlorsilber wie üblich. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Salzsäure vom Silberüberschuss, dampft das Filtrat ein und fällt daraus etwaige Spuren von Kalk und die nie fehlende kleine Menge von Magnesia durch oxalsaures Ammon und phosphorsaures Natron. (Die Niederschläge werden zusammen mit den Hauptmengen geglüht und gewogen.)

b. Den Niederschlag sammt dem in den Flaschen gebliebenen Rückstand löst man in Salzsäure und verfährt mit der Lösung nach einer der in §. 209. 4. angegebenen Methoden.

2. Bestimmung der Kieselsäure, der Schwefelsäure und der Alkalien.

Man verdampft den Inhalt einiger gewogener Flaschen in einer Porzellanschale, behandelt die Flaschen mit Salzsäure, um etwa abgesetztes Eisenoxyd etc. zu lösen und bringt diese Lösung zu der anderen. Die hierdurch sauer gewordene Flüssigkeit bringt man zuletzt in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, verdampft nochmals zur Trockne, befeuchtet wiederum mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt die Kieselsäure ab.

Das Filtrat fällt man, unter Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses, mit etwas Chlorbaryum und filtrirt den schwefelsauren Baryt ab.

Die davon getrennte Flüssigkeit verdampft man fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt so lange vorsichtig reine Kalkmilch zu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man erhitzt, filtrirt, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht gelinde, bis alle Ammonsalze verjagt sind, nimmt mit wenig Wasser auf, fällt nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft, wägt die nun reinen Chloralkalimetalle und trennt Kali und Natron nach §. 152.

zum Glühen, öffnet die Klemme vorsichtig und läss
einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen.
Kalkwasser nicht im mindesten trüben. Wäre dies
erneuert man das Kalkwasser nach dem ersten Ausg
holt den Versuch. Bleibt das Kalkwasser klar, so
telst eines kleinen Glasröhrchens den mit dem Quets
nen und den mit der Klemme versehenen Kautschuksc
rer, welcher die in den Glascylinder reichende Schenk
noch geschlossen ist, so geht keine Luftblase mehr d
Jetzt öffnet man den Quetschhahn ein wenig, und läs
Gascylinders ganz langsam eintreten. Seine Menge i
gering, dass sie gänzlich in der ersten Uförmigen Röh
dem das Gas ganz aufgesaugt ist, lässt man auch etw
ten und schliesst den Quetschhahn erst dann, wenn d
das Glasröhrchen hinter demselben getreten ist. Man
Klemme, nimmt das Kautschukröhrchen mit dem Que
lässt nun, indem man die Klemme ein wenig öffnet,
Zeit einen ganz langsamen Luftstrom über das glühen
hen. Derselbe führt das zuvor eingetretene Gas mit
Kohlenwasserstoff, so trübt sich das Kalkwasser durch k
und ist die Trübung hinlänglich bedeutend, so lässt sich
Kalk und somit auch die Menge des Sumpfgases quant

Modificationen des angegebenen Ganges, wel
Anwesenheit eines fixen kohlensauren Alka
werden.

§. 211.

1. In einem Mineralwasser, welches kohlensaures
kann kein an und für sich lösliches Kalk- und Magne
sein, sondern allen Kalk und alle Magnesia, welche mar
als durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlensa
trachten, wenngleich beim Kochen des Wassers nicht al
dem Wasser niedergeschlagen wird, indem sich stets ein
pelsalzes von kohlensaurem Natron mit kohlensaurer M
Es fällt daher die besondere Bestimmung von Kalk u
dem beim Kochen entstehenden Niederschlage und im
ser weg. — Im Uebrigen kann man die Bestimmung
ausführen.

2. Ist das Wasser so verdünnt, dass man dasselbe
Schwefelsäure bestimmen zu können, stark eindampfen m
auch das folgende Verfahren sehr empfehlen.

Wasser.
Eisenoxyduls, Manga
der Magnesia.
einer gewogener Fla
auf ein Fünftel. I
Wasser mit ein. Ob bei
ganz aus den Flasche
Wasser filtrirt ma
vollkommen ausgewas
dem Wasser aufs F
Salpetersäure an, fall
niederfallende Chlor
Flüssigkeit befreit ma
das Filtrat ein und f
fehlende kleine Menge
phosphorsaures Natron.
Hauptmengen geglüht
dem in den Flasch
verfährt mit der Lö
lösen.

Säure, der Schwefels
Alkalien.

Kalk einiger gewogener
Flaschen mit Salzsäure
und bringt diese Lösun
Flüssigkeit bringt ma
zur Trockne, befeuchtet m
befeuchtet wiederum m
die Kieselsäure ab.
unter Vermeidung eines
Barbaryum und filtrirt de
Flüssigkeit verdampft ma
Wasser auf und setzt
Flüssigkeit stark alk
Ammon und kohlensaurem
zur Trockne, glüht
mit wenig Wasser a
Ammon, filtrirt, verdam
trennt Kali und Natron

. . . des Eisenoxyduls, Manganoxyduls,
. . und der Magnesia.

. . . er mehrerer gewogener Flaschen (etwa
. . . uschale auf ein Fünftel. Die Flaschen
. . . Waschwasser mit ein. Ob beim Ausspülen
. . . schlag ganz aus den Flaschen geht oder
. . . eingeengte Wasser filtrirt man durch ein
. . . Wasser vollkommen ausgewaschenes Filter
. . . mit siedendem Wasser aufs Beste aus.
. . . an mit Salpetersäure an, fällt mit salpeter-
. . . ist das niederfallende Chlorsilber wie ub-
. . . trirte Flüssigkeit befreit man durch Salz-
. . . dampft das Filtrat ein und fällt daraus et-
. . . ie nie fehlende kleine Menge von Magnesia
. . . nd phosphorsaures Natron. (Die Nieder-
. . . den Hauptmengen geglüht und gewogen.)
. . . sammt dem in den Flaschen gebliebenen
. . . are und verfährt mit der Lösung nach einer
. . . Methoden.

. . . elsäure, der Schwefelsäure und der
. . . Alkalien.

. . . halt einiger gewogener Flaschen in einer
. . . die Flaschen mit Salzsäure, um etwa abge-
. . . n und bringt diese Lösung zu der anderen.
. . . ne Flüssigkeit bringt man zuletzt in einer
. . . zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, ver-
. . . , befeuchtet wiederum mit Salzsäure, setzt
. . . irt die Kieselsäure ab.
. . . nter Vermeidung eines irgend erheblichen
. . . orbaryum und filtrirt den schwefelsauren

. . . ssigkeit verdampft man fast zur Trockne,
. . . Wasser auf und setzt so lange vorsichtig
. . . Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man
. . . ion und kohlensaurem Ammon, filtrirt, ver-
. . . zur Trockne, glüht gelinde, bis alle Am-
. . . t mit wenig Wasser auf, fällt nochmals mit
. . . mmon, filtrirt, verdampft, wägt die nun rei-
. . . nnt Kali und Natron nach §. 152.

gewählt wer
. . . alz verbund
. . . rm von Einf
. . . und endlich
. . . mt werde.
. . . Bemerkungen
. . . sind.
. . . n nicht nach
. . . rstoff unausge
. . . grosse Fehler

. . . wohl des an S
. . . chwefels, besti
. . . ermenge luftf
. . . mit Chlorbar

. . . n Wasser bet
. . . sserstoff enthal
. . . gsweise Schwe
. . . er). Als Beis
. . . n, welches fast
. . . r Form von frei
. . . esem Gase, entb
. . . hütteln in halb g
. . . rstoff den Schwefe
. . . enthaltenden Flasc
. . . nach Schwefelwasse
. . . chlag von ausgeschi
. . . wirkung in der Reg
. . . wird als es anfangs wa
. . . rbei, indem er sich z

. . . Von Simmler*) unte
. . . liecht wenig, im Wint
. . . kmuspapier wird im Ve
. . . papier dagegen wird nic
. . . rothen, Eisenvitriol ein
. . . n färbt rothviolett. Fü
. . . es bald sich leicht zu t
. . . sung verschwunden und
. . . s Gelbe, bei weiterem Lu
. . . g, das Wasser wird du
. . . ligem Luftzutritt bildet s

nun ein starker Niederschlag von Schwefel, während gleichzeitig unterschwefligsaures Natron entsteht.

Der Grund der Verschiedenheit beider Arten von Schwefelwasser tritt sogleich hervor, wenn man das Verhältniss des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zur freien Kohlensäure ins Auge fasst. So wird dasselbe beim Weilbacher Wasser ausgedrückt durch 1 : 24, beim Stachelberger 1 : 2. Würde in letzteres eine Kohlensäureeinströmung erfolgen, so verwandelte sich das hepatische Wasser in ein vorzugsweise freies Schwefelwasserstoffgas enthaltendes, denn Kohlensäure treibt aus Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff aus, wie umgekehrt Schwefelwasserstoff aus doppelt-kohlensaurem Natron auch Kohlensäure austreibt. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung geltend; je vorwaltender daher die freie Kohlensäure, um so kleiner wird in einem kohlensaures Natron enthaltenden Wasser die Menge des gebundenen und um so grösser die des freien Schwefelwasserstoffs sein. — Auch die Temperatur ist hierbei von nicht unbeträchtlichem Einfluss; so kann z. B. in der Kälte doppelt-kohlensaures Natron neben Schwefelnatrium existiren, während sich in höherer Temperatur unter Entbindung von Schwefelwasserstoff einfach-kohlensaures Natron bildet. — Schwefelwasser, welche kein doppelt-kohlensaures Alkali enthalten, also beim Kochen keine alkalische Reaction annehmen, sind als einfache Lösungen von Schwefelwasserstoff zu betrachten, so z. B. das von A. u. H. Strecker*) untersuchte Schwefelwasser von Sandefjord.

2. Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlirung und Zusammenstellung der Resultate.

§. 213.

Die nach 1. gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche. Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandtheile unter einander haben kann. — Da solche mit der Entwickelung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth, denn sie bietet mindestens Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung eines Mineralwassers constant ist oder nicht.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 175.

aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsäusserungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten ist, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc. — Es lässt sich jedoch nicht läugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben directen Resultaten, verschiedene Berechnungsresultate erhalten werden können. —

Es läge nun zwar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammenstellung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist; es ist aber nicht zu erwarten, dass eine solche Vereinbarung bald erfolgen werde. Ehe dieses geschehen, kann eine Vergleichung nur mit den unmittelbaren Ergebnissen vorgenommen werden.

Darüber, glaube ich, könnte man sich jedoch sogleich vereinigen, dass man die Salze alle im wasserfreien Zustande aufführt.

Um die Grundsätze, welche mir bei der Zusammenstellung die richtigsten scheinen, und ferner die Art, nach welcher man die erhaltenen Resultate zu controliren vermag, möglichst klar zu machen, wähle ich das folgende Beispiel.

Bonifaciusbrunnen zu Salzschlirf*).

a. *Directe Ergebnisse der Analyse in Procenten.*

Specifisches Gewicht = 1,011164.

1. Gesammtquantum der fixen Bestandtheile: 1,3778 Proc.
2. Chlor, Jod und Brom zusammen: 2,8071 Proc. Silberniederschlag.
3. Totalmenge des Kalkes, der Magnesia, des Eisens und der Kieselsäure:
   a. Kalk 0,10442 Proc.
   b. Kieselerde 0,00114 Proc.

   (Magnesia und Eisen wurden nicht im Ganzen bestimmt.)
4. Kalk, Magnesia und Eisen in dem beim Kochen entstandenen Niederschlage.
   a. Kalk 0,03642 Proc.

---

*) Vgl. Fresenius und Will, chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Salzschlirf im Fuldaischen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 66.) — Um ein Vergleichen des hier Gegebenen mit der Originalabhandlung nicht zu erschweren, und da die Differenzen so gering sind, habe ich die Resultate in diesem Beispiel gelassen, wie sie in der oben citirten Abhandlung stehen, d. h. ich habe sie nicht nach den berichtigten Aequivalenten umgerechnet.

b. Magnesia 0,00041 Proc.
c. Eisenoxyd 0,00066 Proc.

Kalk und Magnesia in dem gekochten und filtrirten Wasser:

a. Kalk 0,064724 Proc.
b. Magnesium 0,028855 Proc.

5. Alkalien:
   a. Kali 0,00865 Proc.
   b. Natron 0,54783 Proc.
6. Schwefelsäure: 0,10853 Proc.
7. Kohlensäure im Ganzen: 0,194301 Proc.
8. Brom und Jod:
   a. Brom 0,000402 Proc.
   b. Jod 0,000447 Proc.

Die übrigen Bestandtheile, als Lithium, Phosphorsäure, Manganoxydul, Quellsäure, Quellsatzsäure und extractive Materie, wurden nicht dem Gewichte nach bestimmt.

b. *Berechnung.*

α. Von den beim Kochen niederfallenden Salzen hat man anzunehmen, dass sie als Carbonate vorhanden und durch freie Kohlensäure gelöst waren.

1. 0,00066 Eisenoxyd entsprechen 0,00096 kohlensaurem Eisenoxydul, welche enthalten 0,00038 Kohlensäure.
2. 0,03642 Kalk entsprechen 0,06533 kohlensaurem Kalk, welche enthalten 0,02891 Kohlensäure.
3. 0,00041 Magnesia entsprechen 0,00085 kohlensaurer Magnesia (MgO, CO_2), welche enthalten 0,00044 Kohlensäure. —

β. Da wir nun die Quantität der Kohlensäure im Ganzen, und ferner die der gebundenen Kohlensäure kennen, so ergiebt sich die Quantität der freien und mit Carbonaten zu Bicarbonaten verbundenen aus der Differenz, nämlich:

Gesammtmenge der Kohlensäure . . .		0,194301.
Gebundene Kohlensäure		
an Kalk	0,02891	
an Magnesia . . .	0,00044	
an Eisenoxydul . .	0,00038	
zusammen	0,029730	

bleibt freie und halb gebundene Kohlensäure 0,164571.

γ. Die Schwefelsäure verbinden wir zuerst mit Kalk, den Rest mit Kali, und, sofern nochmals ein Rest bleibt, diesen mit Natron.

1. Im gekochten Wasser sind enthalten 0,064724 Kalk. Diese binden 0,09261 Schwefelsäure zu 0,15733 schwefelsaurem Kalk.

2. 0,00865 Kali binden 0,00737 Schwefelsäure zu 0,01602 schwefelsaurem Kali.
3. Totalquantum der Schwefelsäure . . . . 0,10853.

Davon sind gebunden

an Kalk	0,09261	
an Kali	0,00737	
zusammen		0,09998
Rest		0,00855,

welche binden Natron 0,00666 zu 0,01521 schwefelsaurem Natron.

δ. Alles übrige Natron ist als Chlornatrium zugegen.

Gesammtquantität des Natrons	0,54583
Davon sind gebunden an SO_3	0,00666
Rest	0,53917.

Diese entsprechen 0,40123 Natrium, welche binden 0,61040 Chlor, zu 1,01163 Chlornatrium.

ε. Alles Jod und Brom ist als an Magnesium gebunden anzunehmen und der Rest des Magnesiums als Chlormagnesium.

1. 0,000447 Jod binden 0,000044 Magnesium zu 0,000491 Jodmagnesium.
2. 0,000402 Brom binden 0,000065 Magnesium zu 0,000467 Brommagnesium.
3. Totalmenge des im gekochten Wasser enthaltenen Magnesiums . . . . . 0,028855.

Davon sind gebunden

an Jod	0,000044	
an Brom	0,000065	
zusammen		0,000109
Rest		0,028746,

welche verbunden sind mit 0,080220 Chlor zu 0,108966 Chlormagnesium.

c. *Controlen.*

I. Die Summe des Kalkes im gekochten Wasser und in dem beim Kochen entstandenen Niederschlage muss gleich oder doch nahezu gleich sein der Totalquantität des Kalkes.

Totalquantität		0,10442.
An Kohlensäure gebunden . .	0,03642	
An Schwefelsäure gebunden . .	0,06472	
in Summa		0,10114.

II. Die Quantität Chlor, welche direct gefunden wurde, muss übereinstimmen mit der Summe des Chlors, welches im Chlornatrium und Chlormagnesium enthalten ist.

Die Quantität des Chlor-Brom-Jodsilbers beträgt 2,807100.

Davon geht ab die 0,000491 Jodmagnesium entsprechende Menge Jodsilber, nämlich	0,000828	
Ferner die 0,000467 Brommagnesium entsprechende Menge Bromsilber, nämlich	0,000958	
zusammen		0,001786
Rest		2,805314,
entsprechend Chlor		0,69202.
Nach δ. ist an Natrium gebunden	0,61040	
Nach ε. ist an Magnesium gebunden	0,08022	
Summa		0,69062.

III. Die Totalmenge der fixen Bestandtheile muss übereinstimmen mit der Summe der einzelnen Bestandtheile. (Hierbei ist das Eisen als Eisenoxyd aufzuführen, da es als solches im Rückstande enthalten ist.)

Totalquantität der fixen Bestandtheile = 1,37780.

Die Einzelbestimmungen ergaben:

Kohlensauren Kalk	0,06533
Kohlensaure Magnesia	0,00085
Schwefelsauren Kalk	0,15733
Schwefelsaures Kali	0,01602
„ Natron	0,01521
Chlornatrium	1,01163
Chlormagnesium	0,10896
Jodmagnesium	0,00049
Brommagnesium	0,00047
Eisenoxyd	0,00066
Kieselerde	0,00114
zusammen	1,37809 *).

*) Diese Controle giebt nur dann ganz gut übereinstimmende Resultate, wenn kohlensaure Magnesia, Chlormagnesium und Kieselsäure nur in geringer Menge vorhanden sind. Die Gründe sind bereits §. 205. 7. angegeben. Es ist daher in solchen Fällen zweckmässig, statt dieser oder neben dieser Controle eine Vergleichung der schwefelsauren Salze (Eisen ist als reines Oxyd aufzuführen) mit dem Rückstande vorzunehmen, den man durch Eindampfen des Wassers mit Schwefelsäure und Glühen erhalten hat (§. 209. 1.).

d. *Zusammenstellung.*

Die Zusammenstellung macht man am besten in zweifacher Art, indem man einmal angiebt, wie viel in 100 oder gewöhnlicher und anschaulicher in 1000 Gewichtstheilen Wasser, Theile der Bestandtheile enthalten sind, und ferner wie viel ein Pfund Wasser Bestandtheile, in Granen ausgedrückt, enthält (1 Pfund = 7680 Gran).

Die Rubriken, unter welche man die einzelnen Bestandtheile zweckmässig bringt, sind folgende:

A. Fixe Bestandtheile.

a. In wägbarer Menge vorhandene;
b. in unwägbarer Menge vorhandene.

B. Flüchtige Bestandtheile.

Bei der Aufführung der kohlensauren Salze kann man mit Recht zweifelhaft sein, ob man sie als neutrale Verbindungen berechnen und die mehr vorhandene Kohlensäure theils als halbgebundene (mit Carbonaten zu Bicarbonaten vereinigte), theils als freie aufführen, oder ob man sie geradezu als Bicarbonate berechnen soll, in welchem Falle der Ueberschuss an Kohlensäure als freie zu bezeichnen ist. Man wählt bald den einen, bald den anderen Weg der Darstellung, am häufigsten aber den ersteren. Ich pflege bei den von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen die Zusammenstellung sowohl nach der einen als nach der andern Art zu geben, um die Vergleichung der Resultate mit denen ähnlicher Quellen zu erleichtern.

Die Kohlensäure (überhaupt die Gasarten) pflegt man ausserdem auch auf Volumina (bei der ersten Zusammenstellung Cubikcentimeter, bei der zweiten Cubikzolle [1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll]) zu berechnen, und zwar legt man dabei die Temperatur der Quelle zu Grund.

Als ähnlich ausgeführte Beispiele der Berechnung und Controlirung der Resultate führe ich an:

1. Analyse des Kochbrunnens zu Wiesbaden (salinische Therme).
2. Analyse der Mineralquellen zu Ems (alkalische Thermen).
3. Analyse der Quellen zu Schlangenbad (Thermen mit äusserst geringem Gehalte an gelösten Bestandtheilen).
4. Analyse der Mineralquellen zu Langenschwalbach (kohlensäurereiche alkalische Eisenquellen).
5. Analyse der Schwefelquelle zu Weilbach (kaltes Schwefelwasserstoffwasser).
6. Analyse der Mineralquelle zu Geilnau (alkalischer, eisenhaltiger, sehr kohlensäurereicher Säuerling).

Alle diese Abhandlungen finden sich sowohl in einem besonderen bei Kreidel und Niedner in Wiesbaden 1850 bis 1857 in einzelnen Heften erschienenen Werkchen »Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, von Prof. Dr. R. Fresenius«, als auch in den Jahrbüchern des nassauischen naturhistorischen Vereins, Band 6 bis 12. Nr. 4 bis 6 finden sich auch in dem Journal für praktische Chemie, Bd. 64. 70. 72.

In den unter 1. und 2. angeführten Abhandlungen finden sich auch die Methoden genau beschrieben, nach welchen die schlammigen Ocher- und festen Sinterabsätze dieser Quellen untersucht worden sind.

II.

Analysen solcher technischen Producte und Mineralien, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth.

---

1. Bestimmung des Gehaltes an freier Säure (Acidimetrie).

A. Ermittelung aus dem specifischen Gewichte.

§. 214.

Da man durch Versuche und auf sie gegründete Tabellen die Beziehungen zwischen dem Gehalt und dem specifischen Gewichte der Säuren, beziehungsweise ihrer wässerigen Lösung kennt, so genügt die Bestimmung des specifischen Gewichts derselben häufig zur Ermittelung ihres Gehaltes. Man hat hierbei nur zu beachten, dass die zu prüfenden Säuren frei, oder wenigstens fast ganz frei sein müssen von anderweitigen gelösten Substanzen. Da nun die meisten Säuren flüchtig sind (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure), so stellt man sich gegen Irrthümer in der Art sicher, dass man prüft, ob eine Probe, in einer kleinen Platin- oder Porzellanschale verdampft, einen fixen Rückstand lässt, oder nicht.

Die Prüfung des specifischen Gewichtes führt man entweder durch Abwägen gleicher Volumina Wasser und Säure (Seite 580) oder mittelst guter Aräometer aus. Man achte darauf, dass die Bestimmungen bei den Temperaturen ausgeführt werden, auf welche sich die Tabellen beziehen.

Nachstehende Tabellen belehren über die Beziehungen zwischen specifischem Gewicht und Gehalt bei Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

I. Tabelle

über das specif. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat, von Bineau, berechnet von Otto für die Temperatur von 15° C.

Säure-hydrat.	Specif. Gew.	Wasserfreie Saure.	Säure-hydrat.	Specif. Gew.	Wasserfreie Saure.
100	1,8426	81,63	[illegible]	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	[illegible]	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	[illegible]	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,30
80	1,734	65,30	30	1,223	24,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,939	58,77	[illegible]	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
[illegible]	1,438	44,07	[illegible]	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

II. Tabelle.

r das specif. Gewicht der wässerigen Salzsäure bei verschiedenem Gehalte an Chlorwasserstoff, von Ure. Temperatur 15° C.

Specif. Gew.	Salzsäure-Gas.	Specif. Gew.	Salzsäure-Gas.
1,2000	40,777	1,1000	20,388
1,1982	40,369	1,0980	19,980
1,1964	39,961	1,0960	19,572
1,1946	39,554	1,0939	19,165
1,1928	39,146	1,0919	18,757
1,1910	38,738	1,0899	18,349
1,1893	38,330	1,0879	17,941
1,1875	37,923	1,0859	17,534
1,1857	37,516	1,0838	17,126
1,1846	37,108	1,0818	16,718
1,1822	36,700	1,0798	16,310
1,1802	36,292	1,0778	15,902
1,1782	35,884	1,0758	15,494
1,1762	35,476	1,0738	15,087
1,1741	35,068	1,0718	14,679
1,1721	34,660	1,0697	14,271
1,1701	34,252	1,0677	13,863
1,1681	33,845	1,0657	13,456
1,1661	33,437	1,0637	13,049
1,1641	33,029	1,0617	12,641
1,1620	32,621	1,0597	12,233
1,1599	32,213	1,0577	11,825
1,1578	31,805	1,0557	11,418
1,1557	31,398	1,0537	11,010
1,1537	30,990	1,0517	10,602
1,1515	30,582	1,0497	10,194
1,1494	30,174	1,0477	9,786
1,1473	29,767	1,0457	9,379
1,1452	29,359	1,0437	8,971
1,1431	28,951	1,0417	8,563
1,1410	28,544	1,0397	8,155
1,1389	28,136	1,0377	7,747
1,1369	27,728	1,0357	7,340
1,1349	27,321	1,0337	6,932
1,1328	26,913	1,0318	6,524
1,1308	26,505	1,0298	6,116
1,1287	26,098	1,0279	5,709
1,1267	25,690	1,0259	5,301
1,1247	25,282	1,0239	4,893
1,1226	24,874	1,0220	4,486
1,1206	24,466	1,0200	4,078
1,1185	24,058	1,0180	3,670
1,1164	23,650	1,0160	3,262
1,1143	23,242	1,0140	2,854
1,1123	22,834	1,0120	2,447
1,1102	22,426	1,0100	2,039
1,1082	22,019	1,0080	1,631
1,1061	21,611	1,0060	1,124
1,1041	21,203	1,0040	0,816
1,1020	20,796	1,0020	0,408

III. Tabelle

über das specif. Gewicht der wasserhaltigen Salpetersäure bei verschiedenem Gehalt an wasserfreier Säure, von Ure. Temperatur 15° C.

Specifisches Gewicht.	Säure-procente.	Specifisches Gewicht.	Säure-procente.	Specifisches Gewicht.	Säure-procente.	Specifisches Gewicht.	Säure-procente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,4	1,146	20,7	1,005	0,8

IV. Tabelle

über das specifische Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure bei verschiedenem Gehalt an Essigsäurehydrat, nach Mohr.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
100	1,0635	80	1,0735	60	1,067	40	1,051	20	1,027
99	1,0655	79	1,0735	59	1,066	39	1,050	19	1,026
98	1,0670	78	1,0732	58	1,066	38	1,049	18	1,025
97	1,0680	77	1,0732	57	1,065	37	1,048	17	1,024
96	1,0690	76	1,0730	56	1,064	36	1,047	16	1,023
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	1,022
94	1,0706	74	1,0720	54	1,063	34	1,045	14	1,020
93	1,0708	73	1,0720	53	1,063	33	1,044	13	1,018
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	1,017
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	1,016
90	1,0730	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	1,015
89	1,0730	69	1,0700	49	1,059	29	1,039	9	1,013
88	1,0730	68	1,0700	48	1,058	28	1,038	8	1,012
87	1,0730	67	1,0690	47	1,056	27	1,036	7	1,010
86	1,0730	66	1,0690	46	1,055	26	1,035	6	1,008
85	1,0730	65	1,0680	45	1,055	25	1,034	5	1,007
84	1,0730	64	1,0680	44	1,054	24	1,033	4	1,005
83	1,0730	63	1,0680	43	1,053	23	1,032	3	1,004
82	1,0730	62	1,0670	42	1,052	22	1,031	2	1,002
81	1,0732	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	1,001

In allen den Fällen, in welchen die Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht zum Ziele führt, oder in denen es auf besondere Genauigkeit ankommt, wählt man eine der beiden folgenden Verfahrungsweisen, und zwar gewöhnlich die erstere.

B. Ermittelung durch Sättigung der freien Säure mit einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalte*).

§. 215.

Um diese Methode anzuwenden, bedarf man:

α. einer Säurelösung von bekanntem Gehalt, —

β. einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerth.

*) Nicholson u. Price (Chem. Gaz. 1856, p. 30) haben die gewöhnliche Methode der Acidimetrie für ungeeignet erklärt zur Bestimmung freier Essigsäure, weil das neutrale essigsaure Natron alkalisch reagire; Otto (Annal. d. Chem u. Pharm. 102, p. 69) hat aber gezeigt, dass der hieraus hervorgehende Fehler so deutend ist, dass er getrost vernachlässigt werden kann.

aa. Darstellung der Lösungen.

α. Den Säuren giebt man eine derartige Verdünnung, dass 1000 CC. genau die Aequivalentzahl der Säure (H = 1) in Grammen enthalten, also 40 Schwefelsäure, 36,46 Salzsäure, 36 Oxalsäure etc. — Säuren von diesem Gehalte nennen wir Normalsäuren; gleiche Volumina derselben haben den Alkalien gegenüber gleichen Wirkungswerth. In der Regel bedient man sich der Normal-Schwefelsäure oder, nach Mohr's Vorschlag, der Normal-Oxalsäure.

Darstellung der Normal-Schwefelsäure. Man mischt in einem grossen Kolben 1020 CC. Wasser mit 60 Grm. concentrirter englischer Schwefelsäure innig, lässt erkalten, nimmt 2 Mal je 20 CC. davon und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum (§. 132. I. 1.). Stimmen beide Versuche gut überein, so nimmt man das Mittel und verdünnt danach die Schwefelsäure so, dass 1000 CC. genau 40 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthalten. Setzen wir den Fall, wir hätten gefunden, dass 1000 CC. 42 Grm. Schwefelsäure enthalten, so müssen demnach nach dem Ansatz 40 : 1000 = 42 : x aus je 1000 CC. unserer Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser 1050 CC. gemacht werden. Es geschieht dies einfach und genau also: Man füllt den 1 Liter fassenden Messkolben bis an die Marke mit der Säure, giesst sie vorsichtig in die etwas grössere, zum Aufbewahren bestimmte Flasche, bringt dann 50 CC. Wasser, welche mit der Pipette abgemessen worden sind, in den Kolben, schwenkt gut um, giesst in die Flasche, schüttelt, giesst nun nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit in den Kolben zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt und bewahrt auf. Vor neuem Gebrauche ist die Flasche zu schütteln, weil in der halbleeren Wasser verdunstet, welches sich an den Wandungen verdichtet und beim Ausgiessen mit der ersten Portion gemischt ausfliesst, wodurch diese schwächer, die rückbleibende etwas stärker wird.

Darstellung der Normal-Oxalsäure. Man wägt genau 1 Aeq. d. i. 63 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure: $C_2O_3, HO + 2aq.$ (§. 65. I.) ab, schüttet sie in einen Literkolben, fügt Wasser zu, löst durch Umschütteln, verdünnt die auf mittlere Temperatur gebrachte Flüssigkeit genau bis zur Marke, schüttelt um und bewahrt die Lösung zum Gebrauche auf. Vor jedesmaligem Gebrauche ist die Flasche aus dem zuvor angegebenen Grunde umzuschütteln. — Man achte mit Sorgfalt darauf, dass die Säure völlig rein, völlig frei von Feuchtigkeit und ganz unverwittert sei.

β. Als Alkalilösung benutzt man eine Natronlauge, von der 1 Volumen genau hinreicht 1 Volumen Normalsäure zu neutralisiren und zwar so, dass beim Mischen beider der letzte Tropfen der Natronlauge die durch Lackmus schwach rothe Lösung blau färbt. Eine Natronlauge von solcher Stärke heisst Normal-Natronlauge, 1000 CC. derselben sättigen 1 Aeq. einer jeden Säure (H = 1), ausgedrückt in Grammen.

rmal-Natronlauge darzustellen, verdünnt man frisch bereitete, rschlossenen Gefässe völlig klar abgesetzte, kohlensäurefreie e bis zu einem specif. Gewichte von etwa 1,05, welches alte von etwa 3,6 Proc. Natron entspricht. Dann misst man rmalsäure ab, bringt sie in ein Becherglas, färbt mit etwas Lackur *) schwach roth und lässt nun von der Natronlauge aus quetschhahnbürette so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit eben geworden ist, und bis dieselbe somit rothes wie blaues Lackpier ganz unverändert lässt. Man verdünnt alsdann die noch zu concentrirte Natronlösung so, dass genau 50 CC. erforderlsind, um 50 CC. der Säure zu sättigen. Hätte man also 47 CC. nlösung gebraucht, so würden zu je 47 CC. der Lauge noch 3 CC. sser, somit zu 1 Liter der Lauge 63,83 CC. Wasser zu setzen sein. Art, wie diese Verdünnung am besten zu bewerkstelligen ist, habe bereits bei der Bereitung der Normal-Schwefelsäure angeführt. Die lasche, in welcher die fertige Natronlösung aufbewahrt werden soll, verschliesst man — nach Mohr's Vorschlag — durch einen Korkstopfen, in welchen eine kleine Kugelröhre, von der Gestalt der Chlorcalciumröhren, eingesteckt ist. Dieselbe ist mit einem feingeriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt und nach aussen mit einem dünnen offenen Röhrchen versehen. — Ausser der Normal-Natronlauge kann man sich sogleich noch eine 5 Mal und eine 10 Mal so verdünnte darstellen. Diese Verdünnungen geschehen am besten in der Art, dass man — um z. B. die letzte zu erhalten — in einen Messkolben, der genau 500 CC. fasst, 50 CC. der concentrirteren Natronlauge, die mittelst einer Pipette abgemessen worden sind, bringt, dann den Kolben, unter jeweiligem Umschwenken, genau bis an die Marke mit Wasser füllt und nunmehr durch Schütteln innig mischt.

bb. Ausführung der Untersuchung.

Da 1000 CC. von der Normal-Natronlauge einem Aequivalentgewicht einer jeden Säure, ausgedrückt in Grammen, von der Fünftellösung $^1/_5$ Aeq., von der Zehntellösung $^1/_{10}$ Aeq. entsprechen, so ist in Betreff der Ausführung kaum mehr etwas hinzuzufügen, indem es sich von selbst versteht, dass man je nach der Menge der abzustumpfenden Säure bald die eine, bald die andere der alkalischen Flüssigkeiten wählt, so zwar, dass man zur Sättigung der abgewogenen oder abgemessenen sauren Flüssigkeit etwa 15 bis 30 CC. gebraucht.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen empfehle ich das genaue Ab-

*) Da die Lackmustinctur oft so alkalisch ist, dass eine merkliche Menge Säure nöthig ist, um sie zu röthen, so muss man nöthigenfalls den zu bedeutenden Alkaliüberschuss durch etwas Säure abstumpfen, so dass sie mit Wasser verdünnt eine violette Flüssigkeit liefert, die durch eine Spur Säure roth, durch ein Minimum Alkali blau wird (§. 65. 2.).

wägen unbestimmter Mengen der sauren Flüssigkeit, da dies auf den chemischen Wagen weit besser geschehen kann, und weil man dabei eine kleine Rechnung nicht zu scheuen braucht. Gesetzt z. B., man habe 4,5 Grm. einer wässerigen Essigsäure abgewogen und zu deren Sättigung 25 CC. Normal-Natronlösung verbraucht, wie viel Procente Essigsäurehydrat sind in der geprüften Essigsäure enthalten. Die Gleichung

$$1000 : 60 \text{ (Aeq. von } C_4H_4O_4) = 25 : x \,.\, x = 1{,}5$$

giebt an, dass in der abgewogenen Essigsäure 1,5 Grm. Hydrat enthalten sind, und die weitere

$$4{,}5 : 1{,}5 = 100 : x \,.\, x = 33{,}33\ldots$$

liefert die Procente. — Statt dieser beiden Ansätze kann man auch den folgenden machen.

Zu 4,5 Grm. Essigsäure sind 25 CC. Natronlauge verbraucht worden, wie viel würden verbraucht worden sein, wenn man 6 Grm. (das ist das Gewicht von $^1/_{10}$ Aeq. Essigsäurehydrat) abgewogen hätte. $x = 33{,}3$. Man erkennt, dass in diesem Falle die als x gefundenen CC. unmittelbar die Procente des Essigsäurehydrates angeben und zwar einfach deshalb, weil 100 CC. Normal-Natronlauge $^1/_{10}$ Aeq. reinem, d. h. hundertprocentigem Essigsäurehydrat entsprechen.

Bei technischen Untersuchungen ist es bequemer, wenn man ohne weitere Rechnung aus den verbrauchten ganzen oder halben Cubikcentimetern der Normal-Natronlauge ohne alle Rechnung den Procentgehalt der untersuchten Säuren ersehen kann. Um dies zu erreichen, wägt man einfach — wenn die ganzen Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen — die Zehnteläquivalente (H = 1), wenn dagegen die halben Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen, die Zwanzigsteläquivalente, ausgedrückt in Grammen, ab. Je nachdem man die Gehalte an wasserfreien Säuren oder Säurehydraten finden will, hat man natürlicherweise die Aequivalente jener oder dieser zu nehmen.

Die Mengen, um die es sich somit bei den gewöhnlicheren Säuren handelt, sind folgende:

	$^1/_{10}$ Aeq. in Grm.	$^1/_{20}$ Aeq. in Grm.
Schwefelsäure	4,0	2,00
Schwefelsäurehydrat	4,9	2,45
Salpetersäure	5,4	2,70
Salpetersäurehydrat	6,3	3,15
Salzsäure	3,646	1,823
Oxalsäure	3,6	1,80
Oxalsäure, krystallisirte	6,3	3,15
Essigsäure	5,1	2,55
Essigsäurehydrat	6,0	3,00
Weinsteinsäure	6,6	3,30
Weinsteinsäurehydrat	7,5	3,75

Da aber das Abwägen bestimmter kleiner Mengen weniger genau ist, so

wägt man besser die halben Aequivalente (also 20 Grm. Schwefelsäure, wenn man die wasserfreie Säure, 24,5 Schwefelsäure, wenn man das Schwefelsäurehydrat finden will, 18,23 Salzsäure etc.) in einem 500 CC. fassenden Messkolben ab, fügt vorsichtig Wasser zu (bei concentrirter Schwefelsäure würde man die Säure in den schon zur Hälfte mit Wasser gefüllten, tarirten Kolben einzuwägen haben), lässt, wenn nöthig, abkühlen, füllt genau mit Wasser voll bis zur Marke, schüttelt und nimmt jetzt mit der Pipette, je nachdem man $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Aeq. Säure verwenden will, 100 oder 50 CC. heraus.

Zuweilen zieht man es vor, anstatt Normal-Natronlauge anzufertigen, Natronlauge von einigermaassen richtiger Concentration geradezu, d. h ohne weitere Verdünnung, anzuwenden, nachdem man ihren Wirkungswerth dadurch genau festgestellt hat, dass man mit derselben genau abgemessene Mengen von Normal-Schwefelsäure oder Normal-Oxalsäure gesättigt hat. Eine kleine Regel de tri-Rechnung ist alsdann nicht zu umgehen. Gesetzt 18,5 Natronlauge hätten entsprochen 10 CC. Normal-Schwefelsäure, d. h. $^1/_{100}$ Aeq. oder 0,4 Grm. Schwefelsäure, so entsprechen dieselben auch den $^1/_{100}$ Aeq. aller anderen Säuren, also z. B. 0,6 Essigsäurehydrat. Hat man nun zum Sättigen von 10 Grm. Essig 12 Grm. der Natronlauge gebraucht, so findet man den Gehalt desselben an Essigsäurehydrat einfach durch folgenden Ansatz:

$$18{,}5 : 0{,}6 = 12 : x \,.\, x = 0{,}389,$$

und ausgedrückt in Procenten:

$$10 : 0{,}389 = 100 : x \,.\, x = 3{,}89.$$

Das acidimetrische Princip lässt sich häufig auch zur Bestimmung gebundener Säure anwenden, nämlich dann, wenn sich die Basis durch Natronlauge vollständig und rein ausfällen lässt. Auf diese Art kann man z. B. die Essigsäure in der Eisenbeize oder im Grünspan bestimmen. Man fällt mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normal-Natronlauge, kocht, filtrirt, wäscht aus, concentrirt das Filtrat, setzt Normalsäure zu bis sauer, kocht, um die Kohlensäure auszutreiben, welche die Natronlauge beim Abdampfen aufgenommen haben kann und titrirt die mit Lackmus gefärbte Flüssigkeit mit Natronlauge bis blau. Zieht man die verbrauchte Säure von der im Ganzen verbrauchten Natronlauge ab, so resultirt die Natronlauge, welche von der in der geprüften Substanz enthaltenen Säure (der freien wie der gebundenen) neutralisirt worden ist. Hierbei ist natürlicherweise nur dann ein brauchbares Resultat zu erwarten, wenn beim Ausfällen durch Natronlauge kein basisches Salz niedergefallen ist.

Modification des gewöhnlichen acidimetrischen Verfahrens (nach Kiefer *).

§. 216.

Anstatt freie Säure mit Natronlauge von bekanntem Wirkungswerthe zu titriren und den Punkt der Neutralität durch Lackmustinctur zu ermitteln, kann man sich auch einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung bedienen und den Punkt der Neutralität an der Trübung erkennen, welche eintritt, sobald alle freie Säure neutralisirt ist. Die hierzu erforderliche Kupferlösung bereitet man, indem man zu einer wässerigen Kupfervitriollösung so lange Ammonflüssigkeit setzt, bis der erst entstandene Niederschlag von basischem Salze eben wieder gelöst ist. Nachdem man den Wirkungswerth dieser Lösung mittelst Normal-Schwefelsäure (nicht etwa Normal-Oxalsäure) festgestellt hat, kann man sich derselben zur Ermittelung aller stärkeren Säuren (mit Ausnahme der Oxalsäure) bedienen, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeiten klar sind. Die Reaction ändert sich nicht mit der Verdünnung, und ihr Ende lässt sich mit hinlänglicher Genauigkeit erkennen. Von besonderem Werthe ist die Kiefer'sche Methode in den Fällen, in welchen freie Säure neben einem neutralen aber sauer reagirenden Metallsalz ermittelt werden soll, z. B. freie Schwefelsäure in Kupfervitriol- oder Zinkvitriol-Mutterlauge etc. — Es ist zweckmässig, den Wirkungswerth der ammoniakalischen Kupferlösung vor jeder Versuchsreihe neu festzustellen.

C. Ermittelung durch Wägung der durch die freie Säure aus doppelt-kohlensaurem Natron ausgetriebenen Kohlensäure (nach Fresenius und Will).

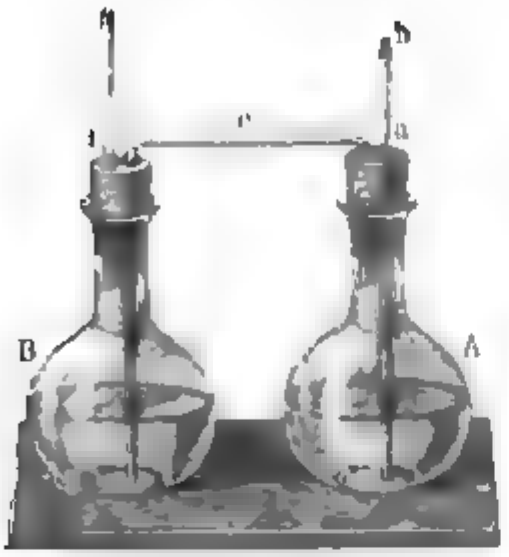
§. 217.

Man wägt in das Kölbchen *A* (Fig. 135) eine beliebige Portion der zu prüfenden Säure, setzt, im Falle dieselbe concentrirt ist, Wasser zu, so dass die gesammte Flüssigkeit $^1/_3$ des Inhaltes von *A* einnimmt, füllt alsdann ein kleines Glasröhrchen mit doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali (welches zwar Chlornatrium, schwefelsaures Salz etc., nicht aber einfach-kohlensaures Alkali enthalten darf, und dessen Quantität mehr als hinlänglich sein muss, die eingewogene Säure zu sättigen) unter mässigem Eindrücken fest an, hängt dasselbe an einem Faden in das Kölbchen *A*, indem man den Faden zwischen den Stopfen und den Kolbenhals einklemmt, und bringt nunmehr den Apparat (welcher im Uebrigen genau nach der auf Seite 315 gegebenen Beschreibung vorgerichtet ist) auf der Wage ins Gleichgewicht. Man lässt alsdann durch Lüften des Stopfens

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 386.

das Röhrchen sammt dem Faden in das Kölbchen *A* hinabfallen und dreht den Stopfen in demselben Augenblicke luftdicht ein. — Alsbald beginnt eine rasche Kohlensäureentwickelung, welche eine Zeit lang gleichmässig bleibt, dann langsamer wird und endlich aufhört. Wenn dieser Punkt erreicht ist, stellt man das Kölbchen *A* in Wasser, welches so heiss ist, dass man eben noch den Finger kurze Zeit hineinhalten kann (Temp. 50° C. bis 55° C.). Sobald die dadurch neuerdings veranlasste Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat, öffnet man das Wachsstöpfchen *b* auf der Röhre *a* ein wenig, nimmt das Kölbchen aus dem Wasserbad und saugt alsdann mittelst eines durchbohrten Korkes oder Kautschukschlauches an *d*, bis alle noch im Apparate befindliche Kohlensäure durch Luft ersetzt ist. Nach dem Erkalten stellt man den Apparat wiederum auf die Wage und legt Gewichte zu demselben, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Summe derselben ist gleich dem Quantum der entwichenen Kohlensäure. — Für je 1 Aeq. angewandter Säure erhält man 2 Aeq. Kohlensäure, z. B. $NaO, 2CO_2 + NO_5 = NaO, NO_5 + 2CO_2$. Die Resultate sind sehr befriedigend *). Auch bei dieser Methode kann man jede Berechnung sparen und die Versuche so einrichten, dass aus den erhaltenen Centigrammen Kohlensäure der Procentgehalt an freier Säure sich direct ergiebt, indem man solche Quantitäten von Säure abwägt, welche, wenn sie ganz rein sind, genau 1,00 Gramm Kohlensäure liefern. Diese Menge findet man z. B. für Schwefelsäure, nach dem Ansatz:

Fig. 135.



$$44 : 40 = 1{,}00 : x \,.\, x = 0{,}909.$$

Anstatt der so zu findenden Gewichte können natürlicherweise eben so gut Multipla derselben genommen werden, je nachdem es die Verdünnung der zu untersuchenden Säure erfordert. Die Anzahl der Centigramme Kohlensäure muss aber alsdann, damit sie dem Procentgehalte entspreche, mit derselben Zahl dividirt werden, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. — Am zweckmässigsten ist es, die Quantität der Säure so zu wählen, dass man 1 bis 2 Gramm Kohlensäure erhält.

Das genannte Verfahren verdient nur dann den Vorzug vor dem in B. genannten, wenn eine Flüssigkeit so gefärbt ist, dass man die Lackmusreaction nicht deutlich wahrnehmen kann.

*) Vergleiche: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Potasche und Soda, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins auf Gehalt und Handelswerth, von Dr. R. Fresenius und Dr H. Will. Heidelberg bei C. F. Winter. 1843.

2. Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an freiem und kohlensaurem Alkali (Alkalimetrie).

A. Ermittelung des Kalis, Natrons oder Ammoniaks aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen.

§. 218.

Hat man reine oder fast reine Lösungen von Kali- oder Natronhydrat oder von Ammoniak in Wasser, so lässt sich deren Gehalt aus dem specifischen Gewichte ersehen.

I. Tabelle

über den Gehalt der Kalilauge an wasserfreiem Kali bei verschiedenem specifischen Gewicht.

Nach Dalton.		Nach Tünnermann (15° C.).			
specif. Gew.	Kaliproc.	specif. Gew.	Kaliproc.	specif. Gew.	Kaliproc
2,40	39,9	1,3300	28,290	1,1437	14,145
2,20	36,8	1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,42	34,4	1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,39	32,4	1,2803	24,895	1,1059	10,750
1,36	29,4	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,33	26,3	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,28	23,4	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,23	19,5	1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,19	16,2	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,15	13,0	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,11	9,5	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,06	4,7	1,1702	16,408	1,0153	1,697
		1,1568	15,277	1,0050	0,5658

II. Tabelle

über den Gehalt der Natronlauge an wasserfreiem Natron bei verschiedenem specifischen Gewichte.

Nach Dalton.		Nach Tünnermann (bei 15° C.).					
spec. Gew.	Natr.-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.
2,00	77,8	1,4285	30,220	1,2982	20,550	1,1528	10,275
1,85	63,6	1,4193	29,616	1,2912	19,945	1,1428	9,670
1,72	53,8	1,4101	29,011	1,2843	19,341	1,1330	9,066
1,63	46,6	1,4011	28,407	1,2775	18,730	1,1233	8,462
1,56	41,2	1,3923	27,802	1,2708	18,132	1,1137	7,857
1,50	36,8	1,3836	27,200	1,2642	17,528	1,1042	7,253
1,47	34,0	1,3751	26,594	1,2578	16,923	1,0948	6,648
1,44	31,0	1,3668	25,989	1,2515	16,319	1,0855	6,044
1,40	29,0	1,3586	25,385	1,2453	15,714	1,0764	5,440
1,36	26,0	1,3505	24,780	1,2392	15,110	1,0675	4,835
1,32	23,0	1,3426	24,176	1,2280	14,506	1,0587	4,231
1,29	19,0	1,3349	23,572	1,2178	13,901	1,0500	3,626
1,23	16,0	1,3273	22,967	1,2058	13,297	1,0414	3,022
1,18	13,0	1,3198	22,363	1,1948	12,692	1,0330	2,418
1,12	9,0	1,3123	21,894	1,1841	12,088	1,0246	1,813
1,06	4,7	1,3125	21,758	1,1734	11,484	1,0163	1,209
		1,3053	21,154	1,1630	10,879	1,0081	0,604

III. Tabelle

über den Gehalt der Ammonflüssigkeit an Ammoniak (NH_3) bei verschiedenem specifischen Gewichte, nach J. Otto (Temp. 16°C.).

specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	specifisches Gewicht	Procente Ammoniak
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

B. Prüfung der Soda und Potasche auf ihren Gehalt an kohlensauren und ätzenden Alkalien im Ganzen.

Die Potasche ist, wie bekannt, ein Gemenge von kohlensaurem Kali, — die Soda ein Gemenge von kohlensaurem Natron mit einer Anzahl von anderen Salzen. Der Werth dieser Handelsartikel ist abhängig von ihrem Gehalte an kohlensauren (oder kaustischen) Alkalien; die diesen beigemischten Salze werden nicht bezahlt. — Da nun die Quantität der letzteren eine sehr wechselnde ist, so ist es leicht ersichtlich, dass der Werth einer Potasche oder Soda nur so festgestellt werden kann, dass man den Gehalt derselben an kohlensaurem (respective kaustischem) Alkali ermittelt.

Ich theile in Folgendem zwei auf wesentlich verschiedener Grundlage beruhende Methoden der Alkalimetrie mit, eine maassanalytische und eine gewichtsanalytische. Beide liefern gute Resultate; die erstere ist aber, weil sie bequemer ist und rascher zum Ziele führt, weit häufiger im Gebrauche als die letztere. Handelt es sich um gesonderte Ermittelung des kaustischen und des kohlensauren Alkalis, so können, wie sich aus §. 222 ersehen lässt, beide Methoden combinirt werden.

I. Verfahren nach Descroizilles und Gay-Lussac, etwas modificirt.

§. 219.

Das Princip dieses Verfahrens ist dasselbe, welches der in §. 215 angegebenen Methode der Acidimetrie zu Grunde liegt, nur umgekehrt, d. h. kennt man die Menge einer Säure von bekanntem Gehalte, welche erforderlich ist, um eine unbekannte Menge kaustisches oder kohlensaures Kali oder Natron zu sättigen, so lässt sich daraus mit Leichtigkeit die Menge der Alkalien berechnen.

Zur Ausführung bedarf man nur einer titrirten Flüssigkeit, der Probeschwefelsäure.

Man bereitet dieselbe gegenwärtig fast allgemein von der Stärke, dass 50 CC. 5 Grm. reines wasserfreies kohlensaures Natron sättigen.

Die Bereitung geschieht am einfachsten also:

a. Man vermischt 60 Grm. (annähernd gewogen) concentrirte englische Schwefelsäure mit 500 CC., oder 120 Grm. mit 1000 CC. Wasser und lässt erkalten.

b. Man wägt 5 Grm. wasserfreies reines kohlensaures Natron genau ab, bringt es in einen Kolben, löst es in etwa 200 CC. Wasser und färbt die Lösung mit einer gemessenen Menge (1 oder 2 CC.) violetter (siehe S. 611, Anmerkung) Lackmustinctur blau.

NB. Diese Vorschrift gilt nur für diejenigen, welche nicht auf feinen chemischen Wagen wägen. Beim Gebrauche solcher, also im Allgemeinen in den chemischen Laboratorien, ist es weit besser,

eine zwischen 4,5 und 5 Grm. betragende Menge kohlensauren Natrons im Platintiegel gelinde auszuglühen, unter dem Exsiccator erkalten zu lassen und dann den Tiegel genau zu wägen. Man schüttet jetzt den Inhalt des Tiegels in den Kolben, wägt den Tiegel zurück und erfährt so aufs Genaueste die Menge des in den Kolben gekommenen kohlensauren Natrons. Diese Methode wird von dem an die feine Wage gewöhnten Chemiker leichter und schneller ausgeführt als die andere, und giebt weit zuverlässigere Resultate, da das Abwägen im verschlossenen Tiegel geschieht. In derselben Art, wie das reine kohlensaure Natron wird später auch die zu prüfende Potasche oder Soda abgewogen.

c. Man füllt die Bürette bis an den 0-Punkt mit der erkalteten verdünnten Säure und lässt zu der Natronlösung tröpfeln bis zur Sättigung (siehe unten). — Diesen Versuch macht man zweckmässig doppelt. — Hat man nicht genau 5 Grm. kohlensaures Natron abgewogen, so berechnet man aus dem gefundenen Resultate wieviel Säure man zu 5 Grm. gebraucht haben würde.

d. Man verdünnt den Säurevorrath in der Art, dass genau 50 CC. 5 Grm. kohlensaures Natron sättigen. Hätte man bei den Versuchen zu 5 Grm. 40 CC. Säure gebraucht, so kommen somit zu je 40 Raumtheilen noch 10 Raumtheile Wasser. Das Verdünnen geschieht am besten nach der in §. 215. aa. angegebenen Weise. Ich empfehle dringend, die fertige verdünnte Säure nochmals in der zuvor beschriebenen Weise zu prüfen.

Die so erhaltene Probesäure wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor jeder neuen Versuchsreihe umgeschüttelt (S. 610). Sie kann zur Prüfung der Soda, Potasche und der Aetzalkalien dienen, und giebt in der Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter den Gehalt jener an ätzendem oder kohlensaurem Alkali unmittelbar in Procenten an, wenn man von denselben eine 5 Grm. kohlensaurem Natron äquivalente Menge abwägt.

Diese Quantitäten ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

50 CC.	Probesäure	sättigen	5,000	Grm.	kohlensaures Natron,
50 „	„	„	2,925	„	Natron,
50 „	„	„	6,519	„	kohlensaures Kali,
50 „	„	„	4,443	„	Kali.

Nimmt man demnach von einer Potasche 6,519 Grm., so geben die verbrauchten halben Cubikcentimeter unmittelbar den Gehalt an die Säure sättigendem Alkali an, ausgedrückt in kohlensaurem Kali, nimmt man 4,443 Grm., ausgedrückt in wasserfreiem Aetzkali etc.

Hat man an kohlensauren oder ätzenden Alkalien arme Substanzen zu prüfen, so nimmt man ein Multiplum obiger Zahl, z. B. das 2fache, 3fache, 10fache, und dividirt die Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter alsdann durch die entsprechenden Zahlen.

In Betreff der Ausführung bleiben noch folgende Punkte zu besprechen.

1. *Die Bestimmung des Sättigungspunktes.*

Bei kaustischen Alkalien trifft man denselben leicht, bei kohlensauren macht die frei werdende und die Flüssigkeit weinroth färbende Kohlensäure einige Schwierigkeit. Dieselbe lässt sich auf zwei Arten überwinden.

a. Nachdem man von der Probesäure soviel zu der kalten oder auch vorher schon erhitzten, in einem Kolben befindlichen Soda- oder Potaschelösung gesetzt hat, dass die Farbe weinroth geworden ist, erhitzt man, unter häufigem Umschwenken, zum wallenden Kochen, wodurch die Farbe in dem Maasse wieder blauer wird, als die Kohlensäure entweicht. Man tröpfelt nun zu der fast kochenden Flüssigkeit weitere Probesäure hinzu, stellt zuweilen nochmals auf die Lampe und trifft so den Punkt der vollendeten Sättigung, oder richtiger der eben beginnenden Uebersättigung, welcher sich durch eine ins Gelbliche ziehende rothe Farbe der Flüssigkeit zu erkennen giebt, sehr leicht und ganz genau.

b. Auch ohne Erwärmen lässt sich der Punkt treffen, jedoch nicht ganz mit derselben Genauigkeit. Es ist hierbei nothwendig, dass der Kolben nicht zu klein sei. Man schwenkt nach jedesmaligem Eintröpfeln geschickt und tüchtig um und fährt mit dem Zusatze der Probesäure getrost fort, so lange das Roth der Flüssigkeit noch ins Violette spielt. Nähert man sich endlich dem Sättigungspunkte, so giesst man die Säure zweitropfenweise ein, macht nach jedem Zusatze mit einem eingetauchten Glasstab einen, besser nach einander zwei Flecke auf schön blaues Lackmuspapier, liest ab und schreibt die Zahl zwischen die Flecke. So fährt man fort, bis die Flecke ganz entschieden roth werden. Nun lässt man das Lackmuspapier trocken werden und betrachtet die niedrigste Zahl als die richtige, deren Flecke eben noch roth geblieben sind.

Als Regel hat man zu beachten, dass die Probesäure nach derselben Methode geprüft sein muss, nach der die Ausführung erfolgen soll. Aus diesem Grunde kann man eine nach §. 215 bereitete Normal-Schwefelsäure oder Normal-Oxalsäure zum unmittelbaren und directen Titriren der Alkalien nicht anwenden.

2. *Bei Anwendung des Verfahrens auf Potasche* ist noch Folgendes zu beachten.

Die Potasche enthält ausser kohlensaurem Kali:

a. *neutrale Salze* (z. B. schwefelsaures Kali, Chlorkalium),

b. *alkalisch reagirende Salze*, z. B. kieselsaures, phosphorsaures Kali,

c. *in Wasser unlösliche Bestandtheile*, namentlich kohlensauren, phosphorsauren und kieselsauren Kalk.

Die in a. genannten Salze sind ohne Einfluss auf die Resultate, nicht so die in b. und c. genannten. Die letzteren können durch Filtriren entfernt werden, die in b. angeführten aber veranlassen einen geringen nicht zu beseitigenden Fehler.

Will man nicht bloss den Gehalt im Ganzen kennen lernen, sondern sein Urtheil in der Art vollständiger machen, dass man erfährt, ob die in der Potasche dem kohlensauren Kali beigemischten Substanzen nur fremde Salze sind, oder ob auch Wasser den Gehalt herabstimmt, so muss der alkalimetrischen Prüfung eine Wasserbestimmung (221. a.) vorhergehen. — Dieser letzte Satz gilt auch für Soda.

3. *Bei Anwendung des Verfahrens auf Soda* dagegen kommen folgende Umstände in Betracht.

Die nach der Leblanc'schen Methode dargestellte, in den Handel kommende Soda enthält, ausser kohlensaurem Natron, meistens oder immer Natronhydrat, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaures und Thonerdenatron, ferner nicht selten Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron*).

Von diesen Bestandtheilen erschweren die drei letztgenannten und ferner das kieselsaure und Thonerdenatron die Prüfung und machen sie mehr oder minder ungenau. Die Gegenwart der letzteren ergiebt sich meist schon dadurch, dass die Sodalösung, sobald sie mit Säure gesättigt wird, einen Niederschlag ausscheidet, — die Anwesenheit der ersteren erforscht man einfach in folgender Art:

a. Man vermischt mit Schwefelsäure. Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt Schwefelnatrium an. Findet sich dies, so ist immer auch unterschwefligsaures Natron zugegen.

b. Man färbt verdünnte Schwefelsäure mit einem Tropfen Chamäleonlösung oder auch chromsaurer Kalilösung und fügt von der Soda hinzu, doch so, dass die Säure noch vorherrscht. Bleibt die Lösung roth, beziehungsweise rothgelb, so ist hierdurch die Abwesenheit, wird sie entfärbt, beziehungsweise grün, die Gegenwart von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron erwiesen.

c. Ob die in b. besprochene Reaction von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salze herrührt, erforscht man, indem man eine klare Lösung der zu untersuchenden Soda mit Salzsäure übersättigt. Wird die Lösung nach einiger Zeit durch Abscheidung von Schwefel trübe (wobei gleichzeitig der Geruch nach schwefliger Säure auftritt), so ist jedenfalls unterschwefligsaures (vielleicht jedoch ausserdem auch schwefligsaures) Salz zugegen.

Die durch die drei letztgenannten Verbindungen entstehenden Fehler

*) Auch Cyannatrium findet sich öfters, jedoch meist nur in Spuren.

lassen sich einigermaassen umgehen, wenn man die abgewogene Sodaprobe mit chlorsaurem Kali glüht, bevor man sie sättigt. Hierdurch werden Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron verwandelt. — Sofern unterschwefligsaures Natron zugegen ist, veranlasst man aber hierdurch neuerdings ein falsches Resultat, indem dieses Salz bei seinem Uebergange in schwefelsaures Natron ein Aequivalent kohlensaures Natron zersetzt und dessen Kohlensäure austreibt. [$NaO, S_2O_2 + 4O$ (vom chlorsauren Kali herrührend) $+ NaO, CO_2 = 2\,(NaO, SO_3) + CO_2$].

§. 220.

Anstatt die Alkalien mit einer Säure von bekanntem Wirkungswerthe direct zu titriren, kann man sie auch, wie dies Fr. Mohr *) zuerst vorgeschlagen hat, in der Art bestimmen, dass man sie anfangs mit titrirter Säure übersättigt, die Kohlensäure durch Kochen austreibt und schliesslich den Ueberschuss der zugesetzten Säure mit Natronlauge zurücktitrirt.

Dieses Verfahren liefert sehr gute Resultate und eignet sich daher namentlich auch für wissenschaftliche Bestimmungen. Es erfordert die in §. 215 genannten Flüssigkeiten, d. h. Normal-Schwefelsäure oder Normal-Oxalsäure und Normal-Natronlauge. Jede dieser Flüssigkeiten befindet sich in einer besondern Quetschhahnbürette.

Das Alkali wird in Wasser gelöst und mit einer gemessenen Menge Lackmustinctur schwach blau gefärbt. Man lässt jetzt zunächst so viel Normalsäure zufliessen, dass die Farbe violett wird, kocht, lässt weitere Säure zu, bis die Farbe entschieden gelbroth ist und dann noch weitere, bis zu dem nächsten Cubikcentimeterstrich. — Das Alkali ist jetzt entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln, Hineinblasen und zuletzt Aussaugen der Luft im Kolben wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt.

Man lässt jetzt von der titrirten Natronlauge tropfenweise zufliessen, bis die Farbe eben hellblau geworden. Dieser Punkt wird leicht getroffen, wenn die Flüssigkeit frei von Kohlensäure und durch Lackmus nur schwach gefärbt ist, während man im entgegengesetzten Falle den Endpunkt nicht genau erreichen kann, da die eben blau gewordene Flüssigkeit längere Zeit hindurch immer wieder violett wird.

War die Natronlauge der Normalsäure gleichwerthig, so zieht man die verbrauchten CC. Natronlauge einfach ab von den verwendeten CC. Normalsäure. Der Rest der letzteren ist durch das vorhandene Alkali neutralisirt worden. War dagegen die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig, so berechnet man aus dem bekannten Verhältnisse beider, eine wie grosse Menge Säure im Ueberschuss zugefügt und schliesslich durch die zugesetzte Natronlauge neutralisirt worden ist.

Hatte man von den zu prüfenden Alkalien $^1/_{10}$ Aequivalente ($H = 1$) in Grammen abgewogen, also von Soda 5,3, von Potasche 6,91, so sind

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 129.

die verbrauchten CC. Normalsäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt jener an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, denn 100 CC. der Normalsäure, enthaltend $^1/_{10}$ Aeq. Säure, würden gerade hinreichen, $^1/_{10}$ Aeq. reines (100procentiges) kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali zu neutralisiren. Hatte man beliebige andere Mengen von den Alkalien abgewogen, so führt eine kleine Rechnung zum Ziele.

Um die hierbei vorkommenden einfachen Rechnungen für alle Fälle klar zu machen, wähle ich den complicirtesten und setze voraus, dass die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig sei, sondern dass 2,2 CC. Natronlauge 1 CC. Normalsäure neutralisiren, sowie dass nicht $^1/_{10}$ Aeq., sondern 3,71 Grm. Potasche abgewogen worden sind.

Es wurden zugefügt 48 CC. Normalsäure, zurücktitrirt 4,3 CC. Natronlauge. Der Ansatz

$$2{,}2 : 1 = 4{,}3 : x \,.\, x = 1{,}95$$

belehrt uns, dass 1,95 CC. Säure im Ueberschuss vorhanden waren. 48 — 1,95 = 46,05 CC. sind somit durch die Potasche in Anspruch genommen worden. Der Ansatz

$$3{,}71 : 46{,}05 = 6{,}91\ (^1/_{10}\ \text{Aeq. } KO, CO_2) : x \,.\, x = 85{,}77$$

besagt endlich, dass die Potasche 85,77 Proc. kohlensaures Kali enthält.

II. Verfahren nach Fresenius und Will*).

§. 221.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man die Quantität des kohlensauren Alkalis in der Potasche und Soda aus dem Kohlensäurequantum bestimmt, welches sie enthalten. — Bedingung bei demselben ist demnach, dass alles Alkali, welches den genannten Handelsartikeln Werth verleiht, als neutrales kohlensaures Salz vorhanden und kein anderweitiges kohlensaures Salz zugegen ist. Sind diese Bedingungen nicht von vornherein gegeben, so müssen sie auf geeignete Weise herbeigeführt werden.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht genau nach der auf S. 315 aa. beschriebenen Weise. Man wählt die Kölbchen des in Fig. 66 abgebildeten Apparates nicht zu klein, *A* kann 4 bis 5 Loth, *B* 3 bis 4 Loth Wasser fassen. — Es ist zweckmässig (nicht aber nothwendig), der Kohlensäurebestimmung eine Wasserbestimmung vorhergehen zu lassen.

1. *Prüfung der Potasche.*

a. Wasserbestimmung.

Man bringt ein Schälchen von Eisenblech, welches etwa zwei Zoll Durchmesser hat und mit einem etwas lose schliessenden Deckel ver-

*) Vergl. das S. 615 in der Anmerkung genannte Werkchen, in welchem das, was hier kurz gegeben wird, weitläufig beschrieben und erklärt ist.

sehen ist, oder einen Porzellantiegel sammt seinem Deckel auf die Schale einer Wage, beschwert dieselbe Schale mit einem Zehngrammstück und bringt die Wage durch Schrote, welche man in einen kleinen auf der andern Schale stehenden Tiegel bringt, zuletzt am besten durch Stanniolstreifchen, genau ins Gleichgewicht. Man nimmt nun von der zu untersuchenden Potasche an verschiedenen Stellen Proben heraus, zerreibt dieselben möglichst schnell in einem trockenen Mörser, entfernt alsdann das Zehngrammstück von der Wage und bringt statt dessen so lange von der gepulverten Potasche in das Schälchen, bis das Gleichgewicht wieder völlig hergestellt ist.

Man hat auf diese Art genau 10 Grm. Potasche in dem Schälchen.

Dasselbe erhitzt man jetzt andauernd gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist (bis eine darüber gehaltene Glasscheibe sich nicht mehr beschlägt), bedeckt es, bringt es nach dem Erkalten unter dem Exsiccator auf die Wage und stellt das Gleichgewicht durch aufgelegte Gewichte her. Die Anzahl der Decigramme, welche hinzugelegt werden mussten, giebt alsdann die Menge des Wassers, welches in 100 Theilen der geprüften Potasche enthalten war, geradezu an.

b. Kohlensäurebestimmung.

Von dem in 1. erhaltenen, wasserfreien Rückstande wägt man 6,283 Grm. ab und bestimmt die darin enthaltene Kohlensäure nach S. 315 aa. — Dividirt man die Anzahl der entwichenen Centigramme Kohlensäure durch 2, so erhält man ohne weitere Rechnung den Gehalt der Potasche an kohlensaurem Kali. — Gesetzt also, 6,283 Grm. Potasche hätten gegeben 1,80 Grm. Gewichtsverlust des Apparates, oder, was dasselbe ist, Kohlensäure, so enthielte die Potasche $^{180}/_{2} = 90$ Proc. kohlensaures Kali. — Zieht man es vor, nicht gerade 6,283 Grm., sondern eine beliebige Menge Potasche abzuwägen, so ermittelt man später aus dem gefundenen Resultate durch Rechnung, wie viel 6,283 Grm. Potasche Kohlensäure geliefert haben würden.

Enthält eine Potasche kohlensauren Kalk (was nur sehr selten der Fall ist), so löst man sie in Wasser, filtrirt und verfährt mit dem eingeengten Filtrat nach b. — Bei Gegenwart von Schwefelkalium und Aetzkali verfährt man wie unter gleichen Umständen bei Soda (s. 2).

2. *Prüfung der Soda.*

Man verfährt im Allgemeinen ebenso wie bei Potasche. Von dem wasserfreien Rückstande hat man 4,817 Grm. abzuwägen, wenn man durch Halbirung der Centigramme Kohlensäure den Procentgehalt an kohlensaurem Natron unmittelbar finden will.

Enthält eine Soda Schwefelnatrium, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron, so würde bei dem gewöhnlichen Verfahren mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure entweichen, und auf

diese Art die Menge der ersteren zu hoch gefunden werden. Diesem Uebelstande beugt man leicht vor, indem man zu dem Inhalte des Kolbens *A* (zu der Sodalösung) etwas gelöstes neutrales chromsaures Kali bringt. Schwefelwasserstoff wie schweflige Säure werden hierdurch zersetzt, und weil die Producte der Zersetzung nicht flüchtig sind, entweicht jetzt die Kohlensäure rein. — Da es einfacher ist, bei jeder Sodaprüfung ohne Weiteres ein wenig chromsaures Kali zuzusetzen, als jedesmal eine qualitative Prüfung auf die eben angeführten Verunreinigungen vorzunehmen, — und da viele Sodasorten des Handels eine oder die andere derselben enthalten, so kann man es sich zur Regel machen, bei Sodaprüfungen stets etwas chromsaures Kali hinzuzufügen.

Enthält eine Soda sehr viel Chlornatrium, so vermeide man es, einen allzu grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zufliessen zu lassen, sonst entweicht eine bemerkliche Menge Chlorwasserstoff und, bei Anwesenheit von chromsaurem Alkali und stärkerer Erhitzung, von Chlor. — Man vollbringe daher die zuletzt erforderliche Erhitzung der noch absorbirte Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeit mittelst eines kleinen Sandbades und nicht, wie gewöhnlich, dadurch, dass man mehr Schwefelsäure zufliessen lässt.

Enthält eine Soda kaustisches Natron, was man daran erkennt, dass ihre Lösung nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum alkalisch reagirt, so hat man folgende Modification des Verfahrens eintreten zu lassen.

a. Wasserbestimmung.

Sie geschieht auf die gewöhnliche Weise (siehe Potaschenprüfung).

b. Kohlensäurebestimmung.

Von dem in a. gewonnenen Rückstande wägt man 4,817 Grm. ab, reibt dieselben mit 3 bis 4 Thln. reinem Quarzsande und etwa $^1/_3$ gepulvertem kohlensauren Ammon zusammen, bringt die Mischung in ein eisernes Schälchen, spült den Mischungsmörser mit Sand nach, befeuchtet die Masse mit soviel Wasser als sie einsaugen kann, lässt eine kleine Weile stehen und erhitzt alsdann gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. In diesem Falle enthält der Rückstand keine Spur kohlensaures Ammon mehr. — Enthält eine Soda neben Aetznatron Schwefelnatrium, so nimmt man statt des Wassers zum Befeuchten der Masse Aetzammon, um das anderthalbfach-kohlensaure Ammon in neutrales zurückzuführen; andernfalls würde Schwefelammonium entwickelt und ein Theil des Schwefelnatriums in kohlensaures Natron übergeführt werden.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines stumpfen Messers ganz leicht aus dem Schälchen nehmen lässt, in den Kolben *A*, spült das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt im Uebrigen wie gewöhnlich. — Der zugesetzte Sand dient dazu, das Zusammenbacken der Masse, sowie das Spritzen beim Eintrocknen zu verhüten; würde man ihn weglassen, so müsste man nicht allein beim

Erhitzen der feuchten Masse sehr vorsichtig sein, sondern man hätte auch grosse Mühe, die eingetrocknete Masse vollständig aus dem Schälchen in den Apparat zu bringen. — Am leichtesten gelingt die letztere Operation, wenn man vor dem Einbringen der Mischung das Eisenschälchen in der Art innen mit feinem Sande auskleidet, dass man es befeuchtet, Sand hineinbringt und den Ueberschuss wieder herausschüttet.

§. 222.

Es bleibt jetzt noch übrig zwei Fragen zu besprechen, welche bei der Prüfung der Potasche und Soda von Wichtigkeit sind. Die erste betrifft die gesonderte Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem vorhanden sein kann, — die zweite die Bestimmung des kohlensauren Natrons neben kohlensaurem Kali.

C. Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem in Soda oder Potasche enthalten sein kann.

Sowohl in manchen Potaschen als namentlich in vielen Sodasorten findet man gegenwärtig neben kohlensauren auch ätzende Alkalien, und sehr häufig kommt man in die Lage, den Gehalt an letzteren bestimmen zu sollen, indem es z. B. dem Seifenfabrikanten gar nicht gleichgültig ist, ein wie grosser Theil der Soda ihm schon kaustisch geliefert wird. Diese Frage lässt sich am einfachsten in der Art entscheiden, dass man die in §. 219 oder §. 220 angegebene Methode mit der in §. 221 beschriebenen verbindet, d. h. nach einer der ersteren die Gesammtmenge des kaustischen und kohlensauren Alkalis, ausgedrückt in Procenten an kohlensaurem Kali oder Natron, — nach letzterer aber — natürlich ohne vorhergehende Behandlung mit kohlensaurem Ammon — die Menge der Kohlensäure und somit des wirklich vorhandenen kohlensauren Alkalis bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen giebt die Menge kohlensauren Alkalis an, welcher das vorhandene kaustische entspricht. Will man das kohlensaure Natron auf wasserfreies Aetznatron berechnen, so ist es mit 0,5849, will man es auf Natronhydrat berechnen, mit 0,7547 zu multipliciren. Kohlensaures Kali liefert, mit 0,6817 multiplicirt, Kali, — mit 0,8119 multiplicirt, Kalihydrat.

Man ersieht leicht, dass man auch nur mit der in §. 221 angegebenen Methode den vorliegenden Zweck erreichen kann, indem man in einer abgewogenen Probe die Kohlensäure geradezu, in einer zweiten nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammon bestimmt.

Auch auf rein maassanalytischem Wege lässt sich der Zweck erreichen und zwar mit Hülfe derselben Grundlage, welche wir bereits oben bei Prüfung der Soda auf Aetznatron kennen gelernt haben.

Man wägt drei Zehntel-Aequivalente von der Potasche oder Soda ab, also 20,73 Grm. Potasche oder 15,9 Grm. Soda, löst sie in einem

300 CC. fassenden Kolben in Wasser, füllt auf bis zur Marke, schüttelt, lässt die Flüssigkeit bei Luftabschluss absitzen und nimmt zwei Mal je 100 CC. derselben heraus. In der einen Portion bestimmt man die Gesammtmenge des kohlensauren und ätzenden Kalis nach §. 220, und erfährt aus der Zahl der verbrauchten Cubik-Centimeter Normalsäure den Gehalt an ätzendem + kohlensaurem Alkali, ausgedrückt in Procenten des letztern. Die andere Portion bringt man in einen 300 CC. fassenden Messkolben, fügt 100 CC. Wasser, dann so viel Chlorbaryumlösung zu, bis durch weitere kein Niederschlag mehr entsteht, giesst Wasser zu bis zur Marke, schüttelt, lässt bei Luftabschluss absitzen, filtrirt rasch durch ein trockenes Filter, misst 100 CC. des Filtrats (in dem jetzt die dem Aetzalkali entsprechende Menge Aetzbaryt enthalten ist) ab, setzt etwas Lackmustinctur, dann Normalsalpetersäure zu, bis sauer. Man titrirt jetzt mit Normalnatronlauge zurück, und erfährt so die durch den Aetzbaryt in Anspruch genommene Zahl von Cubik-Centimetern Normalsäure. Multiplicirt man dieselben mit 3 (denn man hatte ja nur $^1/_3$ der zweiten Portion zu dem Versuche verwendet), so ergiebt sich der Procentgehalt an Aetzalkali, ausgedrückt in kohlensaurem Kali oder Natron, und zieht man diese Zahlen ab von den in der ersten Portion gefundenen, so giebt die Differenz dasjenige kohlensaure Kali oder Natron an, welches als solches vorhanden war. Um das vorhandene Aetzalkali im wasserfreien oder hydratischen Zustande zu erhalten, braucht man jetzt nur die gefundenen und ihm äquivalenten Mengen des kohlensauren Kalis oder Natrons mit den Zahlen zu multipliciren, welche bei der ersten Methode angeführt worden sind.

D. Bestimmung von kohlensaurem Natron neben kohlensaurem Kali.

Die theurere Potasche wird zuweilen mit der billigeren Soda verfälscht und die alkalimetrischen Verfahrungsweisen gestatten nicht, einen solchen Zusatz zu entdecken; sie lassen vielmehr die zugesetzte Soda finden, ausgedrückt in einer äquivalenten Menge kohlensauren Kalis. Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um den Natrongehalt einer Potasche auf eine einfache Art zu bestimmen *), aber keine, die wirklich befriedigt hat.

Auf folgende Weise wird man den Zweck ziemlich rasch und dabei genau erreichen. Man löst 6,25 Grm. der gelinde geglühten Potasche in Wasser, filtrirt in einen $^1/_4$ Liter-Kolben, setzt Essigsäure zu bis zum geringen Vorwalten, erwärmt bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, tröpfelt zu der noch heissen Flüssigkeit so lange essigsaures Bleioxyd, bis eben kein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd mehr entsteht, lässt erkalten, füllt Wasser zu bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen,

*) Vergl. Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl. I, 443.

filtrirt durch ein trockenes Filter und bringt 200 CC. des Filtrates, entsprechend 5 Grm. Potasche, wieder in einen 1/4 Liter-Kolben. Man setzt gutes Schwefelwasserstoffwasser zu bis zur Marke und schüttelt. Geschah der Zusatz des essigsauren Bleioxyds nur einigermaassen vorsichtig, so riecht die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff und enthält kein Blei mehr, im andern Falle müsste man noch Schwefelwasserstoffgas einleiten. Nach dem Absitzen des Schwefelbleies filtrirt man durch ein trockenes Filter. — Je 50 CC. dieses Filtrates entsprechen 1 Grm. Potasche. Man verdampft jetzt 50 CC. desselben unter Zusatz von 10 CC. Salzsäure von 1,10 specif. Gewicht in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt nach Auflegung eines Deckels, wägt, erfährt so die Summe des Chlorkaliums und Chlornatriums, welche 1 Grm. Potasche liefert, und ermittelt alsdann den Gehalt der einzelnen mittelst der Methode der indirecten Analyse, indem man den Chlorgehalt maassanalytisch feststellt (§. 141. I. b.). Art der Berechnung §. 200. —

3. Anwendung der Alkalimetrie zur Bestimmung alkalischer Erden.

§. 223.

Ebenso wie die Alkalien lassen sich auch die alkalischen Erden mit Hülfe einer Normalsäure bestimmen, wenn sie im reinen oder kohlensauren Zustande vorhanden sind. Zur Bestimmung der Magnesia kann Normalschwefelsäure angewandt werden, zur Bestimmung des Baryts, Strontians und Kalks bedient man sich am besten der Normalsalpetersäure. Um 1 Liter einer solchen zu bereiten, bedarf man zunächst einer verdünnten reinen Salpetersäure von etwa 1,04 specif. Gewicht, sodann einer Normalnatronlauge (oder wenigstens einer Natronlauge, deren Beziehung zu Normaloxalsäure oder Normalschwefelsäure genau bekannt ist).

Man messe mittelst einer Quetschhahnbürette 20 CC. der Salpetersäure ab, färbe sie mit Lackmustinctur schwach roth und lasse jetzt aus einer zweiten Bürette von der Normalnatronlauge zufliessen, bis eben blau. Denselben Versuch wiederholt man zu grösserer Sicherheit. Nehmen wir an, 20 CC. der Salpetersäure hätten erfordert 24 CC. der Normalnatronlauge, so müssen zu je 20 Raumtheilen der erstern noch 4 Raumtheile Wasser gefügt werden, um sie auf die Stärke der Normalsäure herabzustimmen. Das Verdünnen geschieht nach der Art, welche Seite 610 für die Normalschwefelsäure angegeben worden ist. — Nach dem Verdünnen messe man wieder 20 CC. ab und neutralisire neuerdings mit Normalnatronlauge. Man muss jetzt genau 20 CC. von letzterer gebrauchen.

Ehe man gültige Versuche mit diesen Flüssigkeiten anstellt, ist es gut, sich zuvor auf folgende Weise von deren Richtigkeit zu überzeugen:

Man wäge etwa 1,5 Grm. chemisch reines, gelinde geglühtes und unter dem Exsiccator erkaltetes kohlensaures Natron ab, löse es in einem Kolben in 50 bis 100 CC. Wasser, füge Lackmustinctur zu, bis schwachblau, und lasse aus der Quetschhahnbürette von der zu controlirenden Salpetersäure zufliessen, bis violett. Man koche einige Zeit, lasse Salpetersäure zufliessen bis zwiebelroth, erhitze wieder zum Kochen, bringe jetzt noch Salpetersäure hinzu bis zum nächsten ganzen Theilstrich und füge nun aus einer zweiten Bürette von der Normalnatronlauge zu bis eben blau. Nachdem man das Volumen der letztern von dem der zugesetzten Säure abgezogen hat, erfährt man das von der abgewogenen Menge kohlensauren Natrons neutralisirte Säurevolumen. Liefert nun der Ansatz:

1000 : 53 (1 Aeq. NaO, CO_2) wie die verbrauchten Cubik-Centimeter Säure : x, als x eine Grammenzahl, welche gleich oder fast gleich ist der des abgewogenen kohlensauren Natrons, so ist die Salpetersäure normal und richtig, d. h. sie enthält in 1000 CC. 54 Grm. wasserfreie Säure und 1000 CC. derselben sättigen somit je 1 Aeq. eines Alkalis oder einer alkalischen Erde.

Liegt nun eine alkalische Erde im reinen Zustande zur Gehaltsbestimmung vor, so wägt man eine bestimmte Menge ab, setzt, nach Zufügen von Wasser, aus einer Quetschhahnbürette Salpetersäure zu, bis die alkalische Erde gelöst ist, und die mit etwas Lackmus gefärbte Flüssigkeit geröthet erscheint, titrirt mit Natronlauge zurück bis blau, zieht die Natronlauge von der Salpetersäure ab und setzt alsdann an: 1000 CC. entsprechen 76,59 Baryt, — 51,67 Strontian, 28 Kalk oder 20 Magnesia, wie die verbrauchten Cubik-Centimeter der Säure : x Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia. — Sollte man den Punkt beim Rücktitriren mit Natronlauge das erste Mal etwa nicht genau getroffen haben, so lasse man nochmals 1 CC. Säure zufliessen und titrire wiederum mit Natronlauge bis blau.

Hat man mit kohlensauren alkalischen Erden zu thun, so erhitzt man die abgewogene Menge in einem Kolben mit Wasser und lässt alsdann aus der Quetschhahnbürette die Salpetersäure in kleinen Portionen zufliessen. Sobald die Substanz gelöst, ein kleiner Ueberschuss von Säure vorhanden und somit die mittlerweile mit etwas Lackmustinctur versetzte Flüssigkeit roth ist, erhitzt man zum Kochen, schwenkt um, und setzt das Kochen einige Minuten hindurch fort, um alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit und dem Kolben auszutreiben, und titrirt schliesslich mit Natronlauge zurück. — Als Anhaltspunkt zur Berechnung dient die Thatsache, dass 1000 CC. der Normalsalpetersäure 98,59 Grm. kohlensaurem Baryt, — 73,67 Grm. kohlensaurem Strontian, — 50 Grm. kohlensaurem Kalk oder 42 Grm. kohlensaurer Magnesia entsprechen.

Will man alle Rechnung vermeiden, so kann man geradezu die $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Aequivalente der reinen oder kohlensauren alkalischen Erden

(H = 1), ausgedrückt in Grammen, abwägen; im ersten Falle entsprechen die ganzen, im zweiten die halben Cubik-Centimeter der Normalsalpetersäure den Procenten.

4. Chlorimetrie.

§. 224.

Der im Handel vorkommende Bleichkalk ist, wie bekannt, ein Gemenge von Kalkhydrat mit unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium. Die beiden letzteren Verbindungen stehen in normalem Chlorkalk immer in dem Verhältniss wie 1 Aeq. zu 1 Aeq. — Uebergiesst man Chlorkalk mit einer Säure, so erhält man den ganzen Gehalt an Chlor in freiem Zustande; denn

$$CaO, ClO + CaCl + 2SO_3 = 2CaO, SO_3 + 2Cl. —$$

Der Chlorkalk des Handels ist von sehr ungleicher Beschaffenheit, bald liefert er mit Säuren viel, bald wenig Chlor. Da nun letzteres allein seinen Werth bedingt, und da der Chlorkalk Gegenstand einer ausgebreiteten Fabrikation und eines bedeutenden Handels ist, so fühlte man bald das Bedürfniss, einfache Mittel kennen zu lernen, welche den Werth des Chlorkalks, d. h. seinen Gehalt an wirkendem Chlor, zu erkennen gäben. Die Gesammtheit dieser Methoden pflegt man unter der Benennung Chlorimetrie zusammenzufassen.

Die Anzahl der chlorimetrischen Methoden ist so gross, dass ich darauf verzichte, alle in Vorschlag gekommenen hier anzuführen. Ich begnüge mich damit, diejenigen zu beschreiben, welche sich entweder durch leichte Ausführung oder besondere Sicherheit im Resultate auszeichnen, oder welche deshalb Erwähnung verdienen, weil sie im praktischen Verkehr sich eingebürgert haben. Ich werde bei den einzelnen Gelegenheit finden, ihre Vorzüge und Mängel zu besprechen.

Zuvor mache ich darauf aufmerksam, dass man die Resultate der Chlorkalkprüfung in verschiedener Weise auszudrücken pflegt. Während man nämlich in der Wissenschaft einen Chlorkalk gewöhnlich in der Art charakterisirt, dass man seinen Gehalt an wirksamem Chlor in Gewichtsprocenten angiebt, taxirt und verkauft man denselben im praktischen Leben in der Regel nach chlorimetrischen Graden. Diese von Gay-Lussac herrührende Bezeichnungsweise giebt an, wieviel Liter Chlorgas von 0° und 0,76 Met. Druck in 1000 Grm. Chlorkalk enthalten sind.

Beide Bezeichnungen lassen sich leicht auf einander zurückführen, da man ja weiss, dass 1 Liter Chlorgas von 0° und 0,76 Met. 3,17763 Grm. wiegt.

So enthält z. B. ein Chlorkalk von 90° $3,17763 \times 90 = 285,986$ Grm. Chlor in 1000 Grm., also 28,59 in 100, und ein Chlorkalk, wel-

cher 34,2 Gewichtsprocente Chlor enthält, hat 107,6 Grade, denn da 100 Grm. 34,2 Grm. Chlor enthalten, enthalten 1000 Grm. 342. Diese sind aber $= \frac{342}{3,17763}$, d. i. = 107,6 Liter.

Bereitung der Chlorkalklösung.

§. 225.

Die Bereitung der Chlorkalklösung geschieht für alle Methoden am besten auf gleiche Art und zwar zweckmässig auf folgende:

Man wägt 10 Grm., reibt ihn mit wenig Wasser fein ab, setzt nach und nach mehr Wasser zu, schlämmt in den 1 Liter fassenden Messkolben, reibt den Rückstand wieder mit Wasser ab, spült zuletzt den Inhalt der Reibschale sorgfältig in den Kolben, füllt ihn bis zur Marke, schüttelt die milchige Flüssigkeit und wendet sie geradezu, d. h. ohne sie absitzen zu lassen, an. So oft man neue Portionen derselben abmisst, schüttelt man zuvor um. Man erhält auf diese Art viel constantere und richtigere Resultate, als wenn man, wie dies in der Regel vorgeschrieben wird, die Lösung absitzen lässt und nur den geklärten Theil verwendet. Man kann sich von dem Gesagten leicht überzeugen, wenn man zwei Versuche, den einen mit der klaren abgegossenen Lösung, den andern mit der rückständigen trüben Mischung macht. So zeigte z. B. bei directen Versuchen die abgegossene Lösung einen Gehalt des Chlorkalks von 22,6, die rückständige Mischung von 25,0, — die gleichförmig gemischte von 24,5 Proc.

Von der so bereiteten Chlorkalklösung entspricht 1 CC. 0,01 Grm. Chlorkalk.

A. Methode von Gay-Lussac (etwas modificirt).

§. 226.

Dieses Verfahren, welches noch vor Kurzem in den meisten Fabriken eingeführt war, beruht auf dem Umstande, dass, wenn Chlor bei Gegenwart von Wasser mit arseniger Säure zusammenkommt, Arsensäure und Chlorwasserstoff entstehen:

$$AsO_3 + 2\,Cl + 2\,HO = AsO_5 + 2\,ClH.$$

1 Aeq. arseniger Säure = 99 bedarf somit 2 Aeq. Chlor = 70,92, um in Arsensäure überzugehen, oder in anderm Ausdrucke, 100 Gewichtstheile Chlor oxydiren 139,6 arsenige Säure. Kennt man somit das Quantum einer Chlorlösung, welches erforderlich ist, um eine bestimmte Menge arseniger Säure in Arsensäure zu verwandeln, so kennt man damit auch den Gehalt der Lösung an Chlor. — Die arsenige Säure wen-

det man am besten in Lösung an und bereitet sich eine solche von bekanntem Gehalt folgendermaassen.

a. *Bereitung der Lösung von arseniger Säure.*

Man löse in einem Liter-Kolben 13,96 Grm. reine arsenige Säure in Natron- oder Kalilauge, verdünne die Lösung, füge Salzsäure zu bis stark sauer, dann Wasser bis zur Marke und schüttle. Von dieser Lösung enthalten 10 CC. 0,1396 arsenige Säure, entsprechend 0,1 Grm. Chlor.

b. *Ausführung des Versuchs.*

Man misst von der in a. genannten Lösung 10 CC. mit der Pipette ab, bringt sie in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zum starken Vorwalten, färbt die Flüssigkeit mit einem Tropfen schwefelsaurer Indiglösung blau und tröpfelt nun von der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung unter stetem Umrühren zu, bis die blaue Farbe fast verschwunden ist. Man bringt nun nochmals einen Tropfen Indiglösung hinzu und tröpfelt jetzt aufs Neue Chlorkalklösung ein, bis die Flüssigkeit sich plötzlich gänzlich entfärbt und auch durch Zusatz eines sehr kleinen Tropfens Indiglösung nicht mehr gefärbt wird. Die verbrauchte Chlorkalklösung hat 0,1 Grm. Chlor enthalten. Setzen wir den Fall, es seien 40 CC. verbraucht worden. Da nun jeder Cubik-Centimeter 0,01 Grm. Chlorkalk entspricht, so findet man den Gehalt des Chlorkalks an Gewichtsprocenten Chlor nach dem Ansatze:

$$0{,}40 : 0{,}10 = 100 : x$$
$$x = 25,$$

oder man dividirt einfach mit den verbrauchten CC. Chlorkalklösung in 1000, um den Gehalt an wirkendem Chlor in Procenten zu finden.

Diese Methode giebt zwar befriedigende Resultate, es gehört aber einige Uebung dazu, um den Punkt der beendigten Ueberführung mit vollkommener Sicherheit zu treffen, auch entwickelt sich leicht ein wenig Chlor. Der letzte Fehler wird grösser, wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, mit concentrirterer Chlorkalklösung operirt (Analyt. Belege Nr. 96).

B. Methode von Penot*).

§. 227.

Dieselbe gründet sich ebenfalls auf die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure, aber sie lässt dieselbe in alkalischer Lösung voll-

*) *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse* 1852. Nr. 118, — Dingler's polyt. Journ. 127. 134.

bringen. Zur Erkennung der beendigten Reaction bedient man sich des Jodkaliumstärkepapiers.

a. *Bereitung des Jodkaliumstärkepapiers.*

Statt der ursprünglich von Penot angegebenen Methode wähle man lieber die Vorschrift, welche ich auf Seite 335 in der Anmerkung gegeben habe.

b. *Bereitung der Lösung von arseniger Säure.*

Man löst 4,436 Grm. reine arsenige Säure mit 13 Grm. reinem, krystallisirtem kohlensauren Natron und 6 bis 700 CC. Wasser in der Wärme auf und verdünnt die erkaltete Lösung mit Wasser genau auf 1 Liter. Jeder CC. enthält alsdann 0,004436 Grm. arsenige Säure, entsprechend 1 CC. Chlorgas von 0° und 760 Mm. Druck *). Da arsenigsaures Natron in alkalischer Lösung bei Zutritt von Luft allmählich in arsensaures Natron übergehen kann (S. 334), so hebe man die Penot'sche Lösung in kleinen mit Glasstopfen verschlossenen und ganz angefüllten Flaschen auf und verwende zu jeder Versuchsreihe ein neues Fläschchen.

c. *Ausführung.*

Man misst 50 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung mittelst einer Pipette ab, bringt sie in ein Becherglas und lässt nun aus einer 50 CC. fassenden Bürette von der nach b. bereiteten Arsenlösung unter stetem Umrühren langsam, zuletzt tropfenweise zufliessen, bis ein Tropfen der Chlorkalklösung, auf das Jodkaliumstärkepapier gebracht, dies eben nicht mehr blau färbt, welcher Punkt sehr leicht und sicher zu treffen ist, da die allmählich schwächer werdende Färbung des jodirten Papiers darauf hinweist, dass derselbe bald erreicht ist, und dass man somit die Probeflüssigkeit nur noch tropfenweise zusetzen darf. — Die Anzahl der verbrauchten $^1/_2$ CC. giebt geradezu die chlorimetrischen Grade (die Liter Chlorgas im Kilogramm Chlorkalk) an, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt. Gesetzt, wir hätten 40 CC. Arsenlösung verbraucht, so enthält der zum Versuch verwendete Chlorkalk 40 CC. Chlorgas. Die abgemessenen 50 CC. Chlorkalklösung entsprechen aber 0,5 Grm. Chlorkalk. Da nun 0,5 Grm. 40 CC. Chlorgas enthalten, so enthalten 1000 Grm. 80000 CC. = 80 Liter. Diese Methode giebt sehr übereinstimmende und gute Resultate und eignet sich namentlich für Fabriken, in denen man die Anwendung der giftigen arsenigen Säure nicht scheut.

*) Penot hat 4,44 Grm. arsenige Säure angegeben; aber nach den jetzt als richtig anerkannten Aequivalenten und dem als richtig angenommenen Gewicht eines Liters Chlorgas ist die Zahl auf 4,436 zu setzen, nach folgendem Ansatze: 70,92 (2 Aeq. Chlor) : 99 (1 Aeq. AsO_3) = 3,17763 (Gewicht von 1 Liter Chlorgas) : x . x = 4,436, d. h. gleich der Menge arseniger Säure, welche durch 1 Lit. Chlorgas oxydirt wird.

Fr. Mohr*) hat an Stelle der Penot'schen Methode zur Prüfung des Chlorkalks das Verfahren vorgeschlagen, welches wir bereits §. 142. 1. b. (S. 334) kennen gelernt haben. Man misst demnach von der Chlorkalklösung eine bestimmte Menge ab, lässt aus einer Bürette arsenigsaure Natronlösung (S. 334) zufliessen, bis sie vorwaltet, d. h. bis beim Betupfen von Jodkaliumstärkepapier keine blauen Flecken mehr erzeugt werden, fügt alsdann Stärkekleister zu und bestimmt endlich den Ueberschuss der zugesetzten Lösung von arsenigsaurem Natron mit titrirter Jodlösung. — Dieses Verfahren giebt wohl gute Resultate, wird aber sicher die in der Ausführung einfachere und eben so genaue Penot'sche Methode nicht verdrängen.

C. Methode von Otto.

§. 228.

Das Princip dieses Verfahrens ist folgendes:

2 Aeq. schwefelsaures Eisenoxydul geben, wenn sie bei Gegenwart von Wasser und freier Schwefelsäure mit Chlor zusammenkommen, 1 Aeq. schwefelsaures Eisenoxyd und 1 Aeq. ClH, und zwar ist zu dieser Umsetzung 1 Aeq. Cl erforderlich:

$$2\,FeO,SO_3 + SO_3 + HO + Cl = Fe_2O_3, 3\,SO_3 + ClH.$$

2 Aeq. FeO,SO_3 = 152 oder (auf krystallisirten Eisenvitriol bezogen) 2 (FeO,SO_3,HO + 6 aq.) = 278 entsprechen 35,46 Chlor, d. i. in anderm Ausdrucke 0,7839 Grm. krystallisirter Eisenvitriol entsprechen 0,1 Grm. Chlor.

Das schwefelsaure Eisenoxydul zu diesen Versuchen bereitet man sich am besten also:

Man löst rostfreie Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen, auf, filtrirt die noch warme Lösung ab und lässt sie in Weingeist tropfen, und zwar in etwa das doppelte Volumen. Der Niederschlag ist $FeO,SO_3 + HO + 6$ aq. Man sammelt ihn auf einem Filter, süsst ihn mit Weingeist aus und lässt ihn, auf Fliesspapier ausgebreitet, an der Luft trocknen. Wenn er nicht mehr nach Weingeist riecht, hebt man ihn in gut verschlossenen Gefässen auf. — Statt des Eisenvitriols kann man auch sehr gut das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon (S. 108) anwenden. 1,1055 Grm. desselben werden durch 0,1 Grm. Chlor oxydirt.

Ausführung des Versuchs.

Man löst 3,1356 Grm. (d. h. 4 × 0,7839 Grm.) des gefällten Eisenvitriols oder 4,422 Grm. (d. h. 4 × 1,1055 Grm.) schwefelsauren Eisenoxydulammons in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünn-

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode. I. 322.

ter Schwefelsäure zu 200 CC. auf, nimmt 50 CC., entsprechend 0,7839 Grm. Vitriol oder 1,1055 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammon mittelst einer Pipette heraus, verdünnt mit 150 bis 200 CC. Wasser, säuert die Lösung mit reiner Salzsäure hinlänglich an und tröpfelt nun von der nach §. 225 bereiteten frisch geschüttelten, in einer 50 CC. fassenden Bürette befindlichen Chlorkalklösung so lange zu, bis alles schwefelsaure Eisenoxydul in Oxydsalz übergeführt ist. — Um diesen Punkt zu treffen, bedient man sich eines Tellers, welchen man mit einer Auflösung von Ferridcyankalium besprengt hat, und prüft zuletzt, wenn man sich dem Ziele nähert, nach Zusatz von je zwei Tropfen Chlorkalklösung, ob die Eisenlösung das Ferridcyankalium noch blau fällt, indem man mit dem Rührstabe ein wenig derselben mit einem auf dem Teller befindlichen Tropfen vereinigt. Ist das Ziel erreicht, so liest man ab, wie viel Chlorkalklösung man verbraucht hat. Die verbrauchte hat 0,1 Grm. Chlor enthalten. Die Rechnung ist demnach genau wie in §. 226. —

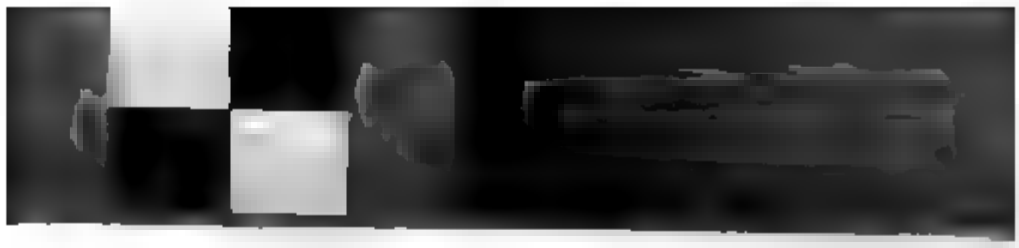
Auch diese Methode giebt ganz gute Resultate, vorausgesetzt, dass die Eisenoxydulsalze oxydfrei und trocken sind.

Modificationen dieser Methode.

a. Statt des Eisenvitriols kann man sich mit bestem Erfolge auch einer Eisenchlorürlösung bedienen, welche man durch Auflösung von Klavierdraht in Salzsäure (nach S. 209. aa.) bereitet hat. Löst man 0,6316 reines metallisches Eisen, das heisst 0,6335 feinen Klavierdraht (in welchem 99,7 Eisen angenommen werden kann) zu 200 CC., so hat man eine Lösung von ganz demselben Eisengehalt, wie die oben genannte Vitriollösung, d. h. 50 CC. derselben entsprechen 0,1 Chlor. Da es aber unbequem ist, eine bestimmte Menge Eisendraht abzuwiegen, so wäge ich lieber etwa 0,15 genau ab, löse, verdünne auf etwa 200 CC., oxydire mit der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung und berechne das Chlor nach dem Ansatze: 56 : 35,46 = das angewandte Eisen : x, das gefundene x ist dann gleich dem in der verbrauchten Chlorkalklösung enthaltenen Chlor. Diese Rechnung erspart man durch folgende Formeln, bei deren Berechnung ich bereits auf den Kohlenstoff des Klavierdrahtes Rücksicht genommen habe.

1. Man multiplicire den abgewogenen Klavierdraht mit 6313 und dividire das Product durch die CC. verbrauchter Chlorkalklösung, so erhält man den Gehalt an Chlor in Gewichtsprocenten. Oder

2. man multiplicire den abgewogenen Klavierdraht mit 19863 und dividire das Product durch die CC. verbrauchter Chlorkalklösung, so erhält man die chlorimetrischen Grade des Chlorkalks (die Anzahl der Liter Chlorgas im Kilogramm). Diese Methode giebt gute Resultate. Ich habe sie hauptsächlich deshalb angeführt, weil man bei ihrer Anwendung ganz unabhängig von titrirten Flüssigkeiten ist. Sie empfiehlt sich daher namentlich zur Controle und vorzüglich dann, wenn man einmal eine oder zwei Prüfungen zu machen hat.



b. Anstatt das Eisenoxydul oder Chlorür durch den Chlorkalk geradezu zu oxydiren, kann man mit bestem Erfolge auch also operiren. Man wägt etwa 0,3 Grm. Klavierdraht genau ab, löst zu Chlorür, verdünnt die noch stark saure Lösung auf 200 bis 300 CC., lässt 50 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung aus einer Bürette unter Umrühren langsam zufliessen, und bestimmt zuletzt die Menge des noch unoxydirten Eisens (des aus Chlorür noch nicht in Chlorid übergeführten) mit übermangansaurem Kali (Seite 209). Man erfährt so die Menge des durch den Chlorkalk oxydirten Eisens und somit, nach den in a. genannten Formeln, Chlorprocente oder chlorimetrische Grade des Chlorkalks. — Resultate sehr genau.

D. Methode von Bunsen.

Man bringt 10 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung (enthaltend 0,1 Chlorkalk) in ein Becherglas, fügt etwa 6 CC. der nach §. 146 bereiteten Jodkaliumlösung zu (enthaltend 0,6 K J), verdünnt mit etwa 100 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146. Da 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Chlor entspricht, ergiebt sich die Rechnung leicht. — Diese Methode liefert vortreffliche Resultate (vergl. Analytische Belege Nr. 96).

Die C. Nöllner'sche *) gewichtsanalytische Methode der Chlorkalkprüfung kann ich nicht empfehlen. Sie beruht auf der Zersetzung des Chlorkalks durch unterschwefligsaures Natron und Bestimmung der erzeugten Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt. Die Resultate, welche dieselbe bei mehrfachen Versuchen lieferte, wichen bedeutend von einander und von der Wahrheit ab, je nachdem mehr oder weniger unterschwefligsaures Natron angewandt wurde. Die von Knop **) ausgesprochenen Zweifel erwiesen sich somit als vollkommen begründet.

5. Prüfung des Braunsteins.

§. 229.

Der in der Natur vorkommende (oder auch der aus den Chlormanganrückständen künstlich dargestellte) Braunstein ist ein Gemenge von Manganhyperoxyd mit niedereren Oxydationsstufen des Mangans, mit Eisenoxyd, Thon u. s. w. — Ausser diesen Verunreinigungen enthält der Braunstein stets Feuchtigkeit und häufig neben dieser chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser). Es ist für den Fabrikanten und Kaufmann von grösstem Interesse, den Gehalt des Braunsteins an reinem Hyper-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 113.
**) *Pharmac.* Centralbl. 1855. 656.

oxyd (oder genauer: den Gehalt an verwendbarem Sauerstoff, ausgedrückt als Manganhyperoxyd) kennen zu lernen, indem von diesem allein sein Werth abhängt. Unter verwendbarem Sauerstoff versteht man aber den, der in dem Braunstein mehr enthalten ist, als dem Manganoxydul entspricht, denn beim Behandeln des Braunsteins mit Salzsäure erhält man eine diesem äquivalente Menge Chlor. 1 Aeq. dieses wirksamen Sauerstoffs entspricht einem Aequivalent Manganhyperoxyd, denn $MnO_2 = MnO + O$.

Schon de Vry*) machte darauf aufmerksam, von welcher Wichtigkeit für die Gehaltsbestimmung der Braunsteine der Umstand ist, ob und in welcher Art die zur Analyse bestimmten Braunsteinproben getrocknet werden, und ich habe inzwischen diesem Gegenstande, welcher früher Veranlassung zu vielen Differenzen gegeben hat, eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt**). Ich schicke daher den eigentlichen Prüfungsmethoden des Braunsteins eine genaue Angabe voran über die Art, wie die Proben zu trocknen sind.

I. Das Trocknen der Braunsteinproben.

Bei allen Braunsteinuntersuchungen ist zunächst vorauszusetzen, dass das zur Untersuchung vorliegende Material wirklich den mittleren Durchschnitt der geförderten oder zum Verkaufe bestimmten Erze darstellt. Der Chemiker erhält in der Regel eine kleinere Portion des ziemlich fein gepulverten Durchschnittsmusters überschickt, bei neuen Schürfungen aber werden auch oft eine Anzahl von Stufen übersandt. Soll sich im letztern Falle sein Ausspruch nicht auf ein einzelnes Stück, sondern auf den Durchschnitt der ihm eingehändigten Partie erstrecken, so ist zunächst die ganze in einem eisernen Mörser zu zerstossen und vollständig durch ein nicht zu feines Sieb zu schlagen. Von dem gleichförmig gemengten, gröblichen Pulver nimmt man einen entsprechenden Theil mittelst eines Löffels weg und stösst denselben in einem Stahlmörser vollständig durch ein feines Sieb. Nachdem man dieses feinere Pulver wiederum innig gemischt hat, nimmt man einige Theelöffel voll (etwa 8 bis 10 Grm.) davon und zerreibt diese nach und nach in einem Achatmörser zu einem so feinen Pulver, dass dasselbe, zwischen den Fingern zerrieben, nicht das kleinste fühlbare Partikelchen mehr enthält. — Mit den schon ziemlich feinen Durchschnittsmustern braucht man in der Regel nur noch die letztere Operation auszuführen.

Es entsteht nun die Frage, bei welcher Temperatur das Braunsteinpulver getrocknet werden soll. Will man alle und jede Feuchtigkeit aber noch kein Hydratwasser austreiben, so muss man, wie sich aus mei-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 61. 249.
**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 135, S. 277.

nen Versuchen ergiebt (Analyt. Belege Nr. 97) die Temperatur von 120° C. wählen. Man benutzt alsdann am besten die §. 31. (Fig. 36) beschriebene Trockenscheibe, bringt das feine Braunsteinpulver in eines der Pfännchen und setzt es der genannten Temperatur $1^1/_2$ Stunden lang aus. — Ist man aber übereingekommen, den Braunstein bei 100° C. zu trocknen, und diese Uebereinkunft ist gegenwärtig fast ohne Ausnahme im Braunsteinhandel üblich geworden, so bringt man das feine Braunsteinpulver in einem flachen Pfännchen von Messing oder Kupfer in ein Wasserbad S. 50 (Fig. 26), und setzt es darin 6 Stunden lang der Temperatur des siedenden Wassers aus. — Kommt man häufig in die Lage, mehrere oder viele Proben zu gleicher Zeit trocknen zu müssen, so bedient man sich am besten kleinerer oder grösserer kupferner Dampfkessel von der Gestalt eines etwas flachen, viereckigen Kastens, in welche 4, 6, 12 oder mehr kleine Trockenschränkchen an der Seite frei eingesetzt sind, so dass sie überall von siedendem Wasser oder Wasserdampf umgeben werden.

Nachdem die Proben wie angegeben getrocknet sind, bringe man sie noch heiss in 12 bis 14 Centimeter lange, 8 bis 10 Millimeter weite, unten zugeschmolzene Glasröhren, verkorke diese und lasse erkalten.

Hat man häufig mehrere Braunsteinsorten neben einander zu prüfen, so ist es anzurathen, die Trockenpfännchen wie die Röhrchen zu numeriren und die Braunsteine stets aus den Pfännchen in die gleichnamigen Röhrchen zu bringen.

II. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Manganhyperoxyd.

§. 230.

Von den vielen zur Prüfung des Braunsteins in Vorschlag gekommenen Methoden theile ich nur drei mit. Sie geben sehr sichere und gute Resultate und lassen sich rasch ausführen. Für technische Prüfungen empfiehlt sich namentlich die erstere, welche auch fast überall, wo Braunstein gefördert und verkauft wird, in praktischem Gebrauche ist.

A. Verfahren nach Fresenius und Will*).

Das Princip, auf welchem dasselbe beruht, wurde bereits von Berthier und Thomson angewandt, es ergiebt sich aus Folgendem:

a. Wenn man Oxalsäure (oder ein oxalsaures Salz) bei Gegenwart von Wasser und überschüssiger Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd zusammenbringt, so bildet sich schwefelsaures Manganoxydul, und es ent-

*) Vergl. das in der Anmerkung S. 615 genannte Werkchen.

wickelt sich Kohlensäure, indem der Sauerstoff, den man sich im Manganhyperoxyd als mit Manganoxydul verbunden denken kann, an die Oxalsäure tritt und sie in Kohlensäure verwandelt:

$$MnO_2 + SO_3 + C_2O_3 = MnO, SO_3 + 2CO_2.$$

Für je 1 Aeq. des verwendbaren Sauerstoffs (wie man diesen Sauerstoffüberschuss nennen kann), oder, was dasselbe ist, für je 1 Aeq. Manganhyperoxyd, gleich 43,574, erhält man demnach 2 Aeq. Kohlensäure, gleich 44.

b. Wenn man die Operation in einem gewogenen Apparate vornimmt, aus dem nichts als die Kohlensäure entweichen kann, und welcher gleichzeitig ein ganz vollständiges Austreiben derselben gestattet, so ergiebt sich aus der Gewichtsabnahme des Apparates die Quantität der entwichenen Kohlensäure, und somit durch eine einfache Rechnung die Menge des vorhandenen Manganhyperoxyds, denn 44 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 43,574 Manganhyperoxyd. Man hat somit nur nöthig, die gefundene Kohlensäure mit 43,574 zu multipliciren und das Product durch 44 zu dividiren, oder aber man multiplicirt die Kohlensäure einfach mit $\frac{43,574}{44} = 0,99032$, um die ihr entsprechende Menge Manganhyperoxyd zu finden.

c. Wenn man diese Rechnung vermeiden will, so hat man nur nöthig, ein solches Gewicht Braunstein anzuwenden, welches, wenn es reines Manganhyperoxyd wäre, 100 Theile Kohlensäure liefern würde. Alsdann geben die gefundenen Theile Kohlensäure ohne Weiteres die Theile Hyperoxyd an, welche in 100 Theilen des angewandten Braunsteins enthalten sind. Diese Zahl ist aber, wie sich aus b. ergiebt, 99,032.

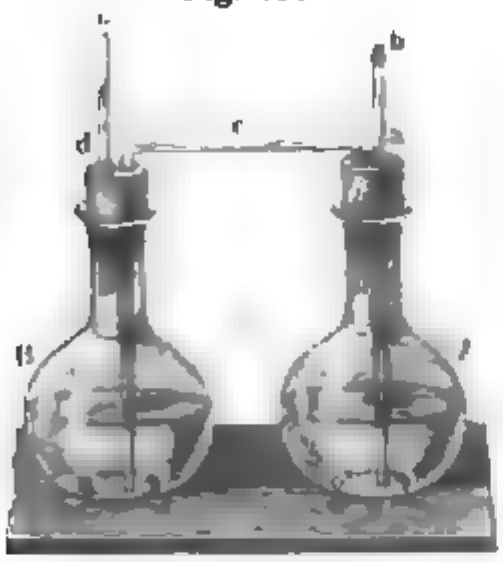
Nähme man demnach 0,99032 Grm. Braunstein zu einem Versuche, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an Hyperoxyd sein. Man würde aber alsdann eine zum genauen Wägen etwas kleine Menge Kohlensäure erhalten. Es ist daher zweckmässiger, ein Multiplum dieser Einheitszahl zu nehmen und die Quantität der erhaltenen Centigramme Kohlensäure durch die nämliche Zahl zu dividiren, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. Als das geeignetste Multiplum für starke (hochgradige) Braunsteine ist das Dreifache oder 2,971 zu betrachten, für schwächere Braunsteine empfehle ich dagegen das Vierfache gleich 3,961 oder Fünffache gleich 4,952.

Nach dem Vorausgeschickten ist nun die Ausführung ohne Weiteres verständlich.

Man bedient sich dazu des in Fig. 136 (a. f. S.) abgebildeten Apparates, den wir §. 139. S. 315 bereits kennen gelernt haben. Das Kölbchen *A* fasse, bis an den Hals gefüllt, etwa 120 CC., *B* kann etwas kleiner sein und etwa 100 CC. fassen. Letzteres wird mit englischer Schwefelsäure zur Hälfte angefüllt. Die Röhre *a* ist bei *b* durch ein Wachskügelchen

oder auch durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen.

Fig. 136.



Man tarirt jetzt auf einer feinziehenden Wage ein Uhrglas, nachdem man, je nach Umständen (siehe oben) 2,971, – 3,961 oder 4,952 Grm. hineingelegt hat, entfernt dann die Gewichte und ersetzt sie durch Braunstein, welchen man vorsichtig und unter gelindem Anklopfen mit dem Finger, aus dem Röhrchen schüttet, bis das Gleichgewicht der Wage vollkommen hergestellt ist. Den so abgewogenen Braunstein bringt man mittelst eines Kartenblattes in das Kölbchen *A*, fügt 5 bis 6 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Natrons oder etwa 7,5 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Kalis und so viel Wasser zu, dass das Kölbchen ungefähr zu einem Drittel voll wird. Man dreht nunmehr den Stopfen auf *A* ein und tarirt den Apparat mit Hülfe von Schroten, zuletzt mit Stanniolstreifchen (welche Tarirmittel man in ein geeignetes Gefäss, nicht direct auf die Wagschale legt) auf einer starken, aber dabei feinziehenden und guten Wage. Die Tara wird bezeichnet und einstweilen unter einer Glasglocke aufbewahrt.

Nachdem man sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat (s. S. 315), veranlasst man, indem man mittelst eines Kautschukschlauches aus *d* etwas Luft aussaugt und somit die Luft in *B* wie in *A* verdünnt, dass beim Aufhören des Saugens Schwefelsäure nach *A* herüberfliesst. Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt sogleich und zwar äusserst gleichmässig. Wird sie schwächer, so lässt man wiederum etwas Schwefelsäure herüber fliessen, und fährt auf gleiche Weise fort, bis aller Braunstein zersetzt ist, was, wenn derselbe recht fein gepulvert war, höchstens einen Zeitaufwand von 5 Minuten erfordert. Die vollständige Zersetzung ergiebt sich einerseits daraus, dass sich auch bei Ueberschuss von Schwefelsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt, andererseits darf sich auf dem Boden von *A* kein schwarzes Pulver mehr zeigen *). Zuletzt lässt man etwas mehr Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, damit sich die darin befindliche Flüssigkeit stark erhitze und die noch darin aufgelöste Kohlensäure vollständig ausgetrieben werde, lüftet dann das Wachsstöpfchen oder den Kautschukverschluss auf *b* und saugt langsam die Luft aus *d*, bis die letzte nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, lässt den Apparat vollständig in der Luft erkalten, stellt ihn auf die Wage, bringt auf die andere Schale die Tara und legt Gewichte zu dem Apparate bis zum Gleichgewicht. Die An-

*) Wurde der Braunstein in einem eisernen Mörser fein gerieben, so bleiben oft einzelne schwarze Punkte (Eisentheilchen) sichtbar.

zahl der aufgelegten Centigramme, dividirt durch 3, 4 oder 5 (je nachdem man das dreifache, vierfache oder fünffache Gewicht von 0,99032 Grm. genommen hatte), ist gleich dem Procentgehalt des Braunsteins an Hyperoxyd.

Da das Abwägen des Braunsteins im offenen Uhrglase, welches, wenn eine bestimmte Menge abgewogen werden soll, nicht wohl zu vermeiden ist, einen geringen Fehler veranlassen kann, weil der getrocknete Braunstein wieder Wasser aus der Luft aufnimmt, so ziehe ich es bei Analysen, bei denen es auf einen hohen Grad der Genauigkeit ankommt, vor, eine unbestimmte Menge Braunstein abzuwägen und dann aus der gefundenen Kohlensäure das Resultat nach dem oben entwickelten Ansatze zu berechnen. Man wäge zu dem Ende das mit dem getrockneten Braunstein gefüllte verstopfte Röhrchen, schütte dann eine entsprechende Menge in das Kölbchen *A* und wäge das Röhrchen wieder. Damit man die gewünschten Mengen von 3 bis 5 Grm. (je nach der Stärke des Braunsteins) leichter trifft, kann man sich am Röhrchen Feilstriche anbringen, welche die genannten Quantitäten annähernd bezeichnen.

Die Resultate, welche man nach diesem Verfahren gewinnt, zeichnen sich durch ausserordentliche Genauigkeit und Uebereinstimmung aus, und es wäre mir ein Leichtes, viele Hunderte von Beispielen anzuführen, in denen zwei Analysen eines und desselben Braunsteins um höchstens 0,2 Proc. differirt haben. Grössere Differenzen gestatte ich daher nie, und weichen zwei Proben um mehr als 0,2 Proc. ab, so muss eine dritte vorgenommen werden. Wem es nicht gelingt, so übereinstimmende Resultate zu erzielen, dem fehlt es entweder an der nöthigen Geschicklichkeit oder an der erforderlichen Geduld, um die Abkühlung des Apparates abzuwarten, oder endlich an hinlänglich guten Wagen und Gewichten. Dass ausserdem richtiges Trocknen und Zerreiben, sowie Reinheit des oxalsauren Alkalis vorausgesetzt werden muss, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

Enthalten Braunsteinsorten kohlensaure alkalische Erden, wie dies bei denen gewisser Fundorte zuweilen der Fall ist, so würde natürlich das beschriebene Verfahren, unverändert angewandt, ein unrichtiges Resultat liefern. Man prüfe daher eine Probe des gepulverten Braunsteins durch Kochen mit Wasser und nachherigen Zusatz von Salpetersäure, ob durch entweichende Kohlensäure ein irgend erhebliches Aufbrausen entsteht. Ist dies der Fall, so kann man entweder in einer besonderen Probe die Kohlensäure nach §. 139. II. e. bestimmen und ihre Menge, auf die Quantität des zur Braunsteinbestimmung verwendeten Braunsteins berechnet, abziehen von der bei letzterer erhaltenen Kohlensäure, oder man kann das oben angegebene Verfahren in folgender Weise abändern. Man bringt wie gewöhnlich den abgewogenen Braunstein in das Kölbchen *A*, übergiesst ihn darin mit ziemlich verdünnter Schwefelsäure, so dass etwa $^1/_3$ des Kölbchens angefüllt wird, und lässt, indem man zuweilen umschüttelt, stehen, bis das Aufbrausen völlig nachgelassen hat; man erwärmt alsdann gelinde, um die noch aufgelöste Kohlensäure aus-

zutreiben. Man füllt jetzt etwa 3 Grm. gepulverte käufliche Oxalsäure in ein kleines Glasröhrchen, hängt dieses an einem Faden schwebend in *A*, tarirt den Apparat und lässt dann das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen, wodurch die Zerlegung des Braunsteins und somit die Kohlensäureentwickelung alsobald herbeigeführt wird. Zuletzt saugt man Schwefelsäure von *B* nach *A* hinüber und beendigt überhaupt den Versuch, wie oben angegeben. —

B. Verfahren nach Bunsen.

Man wägt etwa 0,4 Grm. des höchst fein gepulverten Braunsteins ab, übergiesst ihn in dem in §. 130 Fig. 65 abgebildeten Kölbchen *d* mit rauchender reiner Salzsäure und verfährt genau wie bei der Analyse chromsaurer Salze. Man kocht, bis aller Braunstein gelöst und alles Chlor ausgetrieben ist, was nach einigen Minuten der Fall sein wird. Je 1 Aeq. ausgeschiedenen Jods entspricht 1 Aeq. entwickelten Chlors, folglich 1 Aeq. Manganhyperoxyd. Die Methode giebt in geübter Hand, aber auch nur in solcher, sehr gute Resultate. — Anstatt das Chlor nach der Bunsen'schen Methode zu bestimmen, kann man auch die in §. 142. 1. b. beschriebene Mohr'sche wählen.

C. Verfahren mittelst Eisens.

Man löst in einem kleinen schief liegenden Kolben mit langem Halse eine genau abgewogene Menge von Klavierdraht (etwa 1 Grm.) in reiner, mässig starker Salzsäure auf, wirft alsdann die in einem kleinen Röhrchen abgewogene Menge Braunstein (etwa 0,6 Grm.) sammt dem Röhrchen in den Kolben und erhitzt vorsichtig, bis zur Lösung des Braunsteins. Hierbei werden durch 1 Aeq. Manganhyperoxyd 2 Aeq. zu Chlorür gelösten Eisens in Chlorid verwandelt. Sobald die Auflösung beendigt, verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser, lässt abkühlen, spült in ein Becherglas und bestimmt das noch als Chlorür vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung (§. 112. 2.). Aus der Differenz ergiebt sich alsdann die Menge Eisen, welche vermittelst des Braunsteins aus Chlorür in Chlorid übergegangen ist*). Multiplicirt man letztere mit $\frac{43,574}{56} = 0,7781$, so erhält man die Menge des Hyperoxyds, welche in dem zersetzten Braunstein enthalten war. — Auch diese Methode liefert, vorsichtig ausgeführt, sehr gute Resultate, vergl. Analyt. Belege

*) Bei Versuchen, bei welchen es auf einen hohen Grad von Genauigkeit ankommt, vergesse man nicht, die abgewogenen Eisendrahtmengen mit 0,997 zu multipliciren, weil im Klavierdraht nur 99,7 Proc. Eisen anzunehmen sind.

Nr. 98. Der Grund, weshalb sie sich weniger als die erste zur Anwendung in der industriellen Praxis eignet, liegt hauptsächlich darin, dass mit viel kleineren Braunsteinmengen gearbeitet werden muss. Es gehört somit eine weit grössere Genauigkeit im Wägen und Arbeiten dazu, um eben so richtige Resultate zu erhalten als nach der Methode I. — Statt des metallischen Eisens kann man sich auch abgewogener Mengen reinen Eisenvitriols (§. 228) oder schwefelsauren Eisenoxydulammons bedienen.

III. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Feuchtigkeit.

§. 231.

Beim Einkauf und Verkauf von Braunstein wird in der Regel ein gewisser Gehalt desselben an Feuchtigkeit vorausgesetzt, und gewöhnlich wird eine Grenze festgestellt, welche der Feuchtigkeitsgehalt nicht übersteigen darf. Gilt es nun, denselben zu bestimmen, so muss als Regel aufgestellt werden, dass das Austreiben der Feuchtigkeit bei derselben Temperatur vorzunehmen ist, welche man auch beim Trocknen des Braunsteins zum Behufe der Analyse (§. 229. I.) gelten lässt.

Da der Braunstein beim Zerstossen und Zerreiben seinen Feuchtigkeitsgehalt ändern kann, so wähle man zur Wasserbestimmung eine grössere Probe des nicht weiter zerkleinerten Minerals. Das Trocknen ist fortzusetzen, bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt, was bei 100° C. erst nach 6 Stunden, bei 120° C. aber in der Regel nach $1^1/_2$ Stunden der Fall ist.

Soll der Feuchtigkeitsgehalt eines Braunsteins nicht an dem Orte vorgenommen werden, wo der Haufen gelagert ist, so muss die Durchschnittsprobe in eine vollkommen trockene und gut verstopfte Flasche verpackt werden.

IV. Prüfung des Braunsteins auf die Salzsäuremenge, welche er zu vollständiger Zersetzung erfordert.

§. 232.

Braunsteine von gleichem Gehalte an verwendbarem Sauerstoff oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, an Hyperoxyd können ganz verschiedener Mengen Salzsäure bedürfen, um so zersetzt und gelöst zu werden, dass man ein ihrem verwendbaren Sauerstoff entsprechendes Quantum Chlor erhält; — so wird ein Braunstein, der aus 60 Proc. Manganhyperoxyd und 40 Proc. Sand und Thon besteht, nur so viel erfordern, dass auf 1 Aeq. verwendbaren Sauerstoff 2 Aeq. Chlorwasserstoff

kommen, während ein solcher weit mehr von dem letzteren bedarf, welcher niedere Oxyde des Mangans, Eisenoxyd oder kohlensauren Kalk enthält.

Soll nun die Menge der zur Zersetzung erforderlichen Salzsäure bestimmt werden, so empfehle ich folgendes Verfahren:

Man stelle den Gehalt von 10 CC. einer mässig starken Salzsäure (specif. Gewicht etwa 1,10) mit Kupferoxydammoniaklösung fest (§. 216), erwärme darauf 10 CC. derselben Säure mit einer abgewogenen Menge des zu prüfenden Braunsteins (etwa 1 Grm.) in einem kleinen langhalsigen Kolben, in dessen Hals eine etwa 3 Fuss lange Glasröhre eingepasst ist. Den Kolben befestigt man so, dass die Röhre schief aufwärts gerichtet ist und erwärmt alsdann seinen Inhalt gelinde. Sobald der Braunstein zersetzt ist, erhitzt man kurze Zeit etwas stärker, so dass das noch gelöste Chlor entweicht, setzt aber das Erhitzen nicht länger fort als eben nöthig, um jeden erheblichen Verlust an Salzsäure zu vermeiden. Nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser und titrirt die noch frei vorhandene Salzsäure wiederum mit Kupferoxydammoniaklösung. Aus der Differenz beider Titrirungen ergiebt sich die Salzsäuremenge, welche zur Zersetzung des Braunsteins gedient hat.

6. Analyse des Kochsalzes.

§. 233.

Ich wähle dies Beispiel, um zu zeigen, wie man auf eine genaue und dabei ziemlich rasche Art solche Salze analysirt, welche neben einem vorwaltenden Hauptbestandtheil kleine Mengen anderer Substanzen enthalten.

a. Das Salz wird gleichförmig zerrieben und in ein mit einem Glasstopfen versehenes Pulverglas gebracht.

b. Man wägt 10 Grm. ab, löst sie in einem Becherglase durch Digestion mit Wasser auf, filtrirt die Flüssigkeit in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den meistens bleibenden geringen Rückstand vollkommen aus, zuletzt füllt man den Kolben bis zum Theilstrich mit Wasser an und schüttelt.

Bleiben beim Auflösen kleine, feste, weisse Körner von Gyps zurück, so bringt man dieselben in eine Reibschale, reibt sie fein, setzt Wasser zu, giesst nach geeigneter Digestion das helle aufs Filter ab, reibt aufs Neue fein etc., bis zu deren Lösung.

c. Den getrockneten unlöslichen Rückstand glüht und wägt man und unterwirft ihn dann einer qualitativen Prüfung, die sich namentlich auch darauf zu erstrecken hat, ob der Rückstand gänzlich frei von Gyps ist.

d. Von der nach b. bereiteten Lösung misst man hinter einander folgende Mengen ab:

für e	50	CC.	entsprechend	1	Grm.	Kochsalz,
„ f	150	„	„	3	„	„
„ g	150	„	„	3	„	„
„ h	50	„	„	1	„	„

e. Man bestimmt in den abgemessenen 50 CC. das Chlor nach §. 141. I. a. oder b.

f. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

g. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. Kalk und Magnesia nach §. 154. B. 4 (30).

h. Man versetzt die 50 CC. in einer Platinschale mit etwa $^1/_2$ CC. reiner concentrirter Schwefelsäure und verfährt nach §. 98. 1. Der neutrale Rückstand enthält die schwefelsauren Salze des Natrons, Kalks und der Magnesia; zieht man davon die sich aus g. ergebenden Mengen der beiden letzteren ab, so findet man die des schwefelsauren Natrons.

i. Man bestimmt in einer neu abgewogenen Menge des Salzes das Wasser nach §. 35. a. *α*. (letzter Satz).

k. Sollen Brom, oder sollen andere Substanzen, die nur in höchst geringen Spuren im Kochsalz vorkommen, bestimmt werden, so verfährt man nach den bei der Mineralwasseranalyse angegebenen Methoden.

7. Analyse des Schiesspulvers *).

§. 234.

a. *Bestimmung der Feuchtigkeit.* Man wägt etwa 2 Grm. des fein geriebenen Pulvers zwischen Uhrgläsern ab und trocknet es bei 100° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt.

b. *Bestimmung des Salpeters.* Man bringt eine genau abgewogene Quantität des Pulvers (etwa 5 bis 6 Grm.) in ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, nachdem man dies mit Wasser befeuchtet hat, benetzt das Pulver mit soviel Wasser, als es einsaugen kann, und laugt nach einiger Zeit den Salpeter durch oft wiederholtes Aufgiessen kleiner Mengen heissen Wassers vollständig aus. Nachdem dies geschehen, trocknet man den Inhalt des Filters bei 100° C. vollständig und wägt (§. 50). Andererseits verdampft man die Salpeterlösung in einer gewogenen Platinschale und bestimmt den Rückstand nach §. 97. 2. Die Gewichtsabnahme

*) Genaue Angaben, betreffend die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Schiesspulvers hat Heeren geliefert. (Mittheilungen des Gewerbevereins für Hannover 1856. 168 bis 178. — Polyt. Centralbl. 1856. 1118.)

des Pulvers und die Gewichtszunahme der Schale müssen einander gleich sein, denn beide drücken die Menge des Salpeters aus *).

c. *Bestimmung des Schwefels.*

α. Auf trockenem Wege.

Man mengt 1 Theil (etwa 1 bis 1,5 Grm.) des fein geriebenen Pulvers mit der gleichen Menge wasserfreien, reinen (schwefelsäurefreien) kohlensauren Natrons, mischt alsdann 1 Theil reinen Salpeter und 6 Theile reines und trockenes Kochsalz zu (die Mischung muss sehr innig sein) und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, bis die Verbrennung erfolgt und die Masse somit weiss geworden ist. Dann löst man die geschmolzene Salzmasse in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132. I. 1.) (Gay-Lussac).

β. Auf nassem Wege.

Man oxydirt 2 bis 3 Grm. des Pulvers mit concentrirter reiner Salpetersäure und chlorsaurem Kali, welches letztere in kleinen Portionen zuzufügen ist. Man erhält dabei die Flüssigkeit im gelinden Sieden. Da bei dieser Operation, wenn man sie lange genug fortsetzt, in der Regel sowohl der Schwefel als auch die Kohle vollständig oxydirt werden, so erhält man schliesslich eine klare Lösung, in welcher nach starkem Verdünnen die entstandene Schwefelsäure nach §. 132. I. 1. zu bestimmen ist. Man achte mit besonderer Sorgfalt darauf, dass der schwefelsaure Baryt rein sei (S. 283, oben). Sollte nach längerer Digestion die Kohle noch nicht vollständig gelöst sein, so kann man sie auch abfiltriren und auswaschen.

γ. Indirect.

Man zieht von dem Gewichte des Schwefels und der Kohle das, nach d. α. zu ermittelnde, der letzteren ab und erfährt so die Menge des Schwefels.

d. *Bestimmung der Kohle.*

α. Man bringt das die Kohle und den Schwefel enthaltende gewogene Filter (s. b.) wieder in seinen Trichter, befeuchtet es mit absolutem

*) Um den Salpetergehalt auf eine rasche und für technische Zwecke hinlänglich genaue Weise zu ermitteln, kann man sich auch eines Aräometers bedienen, welches die Gewichtsprocente Salpeter anzeigt, wenn eine gewisse Menge Pulver in einer bestimmten Menge Wasser gelöst worden ist. — Eine auf dasselbe Princip sich gründende Methode von Uchatius findet sich in den Wiener acad. Ber. X. 748, daraus in Annal. d. Chem. u. Pharm. 88. 395.

Alkohol und zieht den Schwefel mit einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol aus. Um die Einwirkung kräftiger zu machen, erwärmt man den Trichter, indem man ihn in einen weiteren steckt und den Zwischenraum mit warmem Wasser ausfüllt. Zuletzt wäscht man mit reinem Alkohol aus, trocknet die Kohle bei 100° C. und wägt sie (Marchand).

β. Man digerirt eine abgewogene Menge des Pulvers wiederholt mit Schwefelammonium, bis aller Schwefel gelöst ist, sammelt die Kohle auf einem bei 100° C. getrockneten Filter, wäscht sie erst mit schwefelammoniumhaltigem, dann mit reinem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt.

Ist es von Wichtigkeit, die Zusammensetzung der Kohle, d. h. ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, näher kennen zu lernen, so trockne man, unter Bestimmung der Gewichtsabnahme, eine Probe der zuvor bei 100° C. getrockneten Kohle bei 190° C. (Weltzien) und unterwerfe sie dann der Elementaranalyse.

Erleidet die bei 100° C. getrocknete Kohle bei dem schärferen Trocknen noch eine Gewichtsabnahme, so ist letztere, auf Procente des Pulvers berechnet, von der Gesammtkohle abzuziehen und der Feuchtigkeit zuzuzählen.

8. Analyse natürlicher, insbesondere gemengter Silicate *).

§. 235.

Da die Analyse der durch Säuren vollständig zersetzbaren Silicate in §. 140. II. a., die der durch Säuren nicht zerlegbaren in §. 140. II. b. beschrieben ist, so habe ich hier nur Einiges hinzuzufügen, was sich hauptsächlich auf die Untersuchung gemengter Silicate bezieht, d. h. solcher, welche aus Silicaten beider Arten zusammengesetzt sind (Phonolithe, Thonschiefer, Basalte, Meteorsteine etc.)

Nachdem das Silicat möglichst fein gepulvert und bei 100° C. getrocknet ist, behandelt man es gewöhnlich mit mässig concentrirter Salzsäure längere Zeit bei gelinder Hitze, lässt im Wasserbade eintrocknen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu und filtrirt; — öfters aber ist es besser, das Pulver mit verdünnter Salzsäure (von etwa 15 Proc.) einige Tage in gelinder Wärme zu digeriren und dann ohne Weiteres abzufiltriren. — Welche Art der Zerlegung einzuschlagen ist, und ob der hier bezeichnete, zuerst von Chr. Gmelin bei der Analyse

*) Vergleiche in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse §. 203 bis 206. Es ist unerlässlich nöthig, der quantitativen Analyse eine genaue und umfassende qualitative Analyse vorhergehen zu lassen.

des Phonoliths eingeschlagene Weg überhaupt zulässig ist, hängt von der Natur der gemengten Mineralien ab. Je leichter zersetzbar der eine, je weniger zersetzbar der andere Gemengtheil ist, je constanter sich bei verschiedenen Versuchen das Verhältniss zwischen dem ungelösten und gelösten Antheil erweist, und je weniger somit der ungelöst gebliebene Theil bei weiterer Behandlung mit Salzsäure angegriffen wird, um so sicherer kann man die angegebene Art der Zerlegung anwenden.

Man erhält durch dieselbe:

a. eine salzsaure Lösung, in welcher die Basen des zersetzten Silicates als Chlormetalle enthalten und nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden zu trennen und zu bestimmen sind;

b. einen unlöslichen Rückstand, welcher neben dem unzerlegten Silicat die ausgeschiedene Kieselsäure des zerlegten enthält.

Man trägt letzteren, nachdem er sehr gut mit Wasser ausgewaschen worden ist, dem man zweckmässig einige Tropfen Salzsäure zusetzt, noch feucht in kleinen Portionen in eine in einer Platinschale enthaltene kochende Lösung von kieselsäurefreiem kohlensauren Natron, erhält einige Zeit im Kochen und filtrirt jedesmal sehr heiss durch ein gewogenes Filter ab. Zuletzt spritzt man die letzten Antheile des Niederschlages vollständig in die Schale ab. Sollte dies nicht ganz nach Wunsch gelingen, so äschert man das getrocknete Filter ein, bringt die Asche in die Platinschale und kocht nochmals mit kohlensaurer Natronlösung. Man wäscht das Ungelöste erst mit heissem Wasser, dann — um jede Spur anhaftenden kohlensauren Natrons sicherer zu entfernen — mit durch Salzsäure schwach angesäuertem, endlich wieder mit reinem Wasser aus. Die Waschwasser sammelt man am besten in einem besonderen Gefässe (H. Rose).

Die alkalische Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an und bestimmt die darin enthaltene, dem durch Säure zersetzten Silicate angehörige, Kieselsäure nach §. 140. II. a. Das ungelöste Silicat trocknet man bei 100° C. und wägt. Es ergiebt sich aus der Differenz die Menge des gelösten. Mit dem ungelösten verfährt man alsdann genau nach §. 140. II. b.

Zuweilen enthalten die bei 100° C. getrockneten Silicate Wasser. Man bestimmt es, indem man eine abgewogene Probe des bei 100° C. getrockneten gemengten Silicates im Platintiegel glüht. — Um zu beurtheilen, ob das hierdurch ausgetriebene Wasser dem durch Salzsäure zersetzbaren oder dem unzersetzbaren Silicate angehört, glüht man sodann auch eine bei 100° C. getrocknete Probe des letzteren. Hätte beispielsweise ein gemengtes Silicat aus 50 Proc. zersetzbarem und 50 Proc. unzersetzbarem Silicat bestanden, und enthielte das letztere 47 Thle. wasserfreie Substanz und 3 Thle. Wasser, so würde die Wasserbestimmung

des gemengten Silicates 3 Proc., die des unzerlegbaren 6 Proc. liefern, und der Umstand, dass sich 3 : 6 verhält wie das unzerlegbare Silicat (50 Proc.) zum gemengten (100 Proc.), lehrt, dass das zerlegbare beim Glühen kein Wasser abgiebt.

Reagiren die entweichenden Wasserdämpfe sauer in Folge entweichenden Chlorwasserstoffs oder Kieselfluors, so menge man die Verbindung mit 6 Theilen fein geriebenen und frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, wäge das Ganze, glühe seinen Inhalt und wäge wieder. Sollte auch jetzt das übergehende Wasser noch sauer reagiren, so müsste man das Retörtchen mit einer kleinen Vorlage verbinden, in dieser etwas Wasser vorschlagen und schliesslich die darin enthaltene Kieselfluorwasserstoffsäure bestimmen.

Zuweilen enthält der durch Salzsäure unzersetzbare Theil des gemengten Silicates Kohle. In dem Falle ist es am sichersten, einen aliquoten Theil im Sauerstoffstrome zu behandeln und die erzeugte Kohlensäure zu wägen (§. 179).

Ziemlich häufig enthalten die Silicate Beimengungen anderer Mineralien (Magneteisen, Schwefelkies, Apatit, kohlensauren Kalk etc.), die man bald mit blossem oder bewaffnetem Auge entdecken kann, bald nicht. Es ist nicht wohl möglich, ein allgemein gültiges Verfahren für solche Fälle anzugeben; ich bemerke daher nur, dass man zuweilen der Behandlung mit Salzsäure eine solche mit Essigsäure kann vorausgehen lassen. Es gelingt hierdurch namentlich eine Trennung der kohlensauren alkalischen Erden ohne Mühe. Als Beispiele vollständig durchgeführter Analysen dieser Art können die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen der Nassauischen Schalsteine von Dollfuss und Neubauer *) gelten.

Enthalten Silicate kleine Mengen von Titansäure, wie dies nicht selten der Fall ist, so muss man besonders vorsichtig sein, dass man dieselbe nicht übersieht.

Hat man die Kieselsäure durch Verdampfen mit Salzsäure abgeschieden, sei es, dass das Silicat durch Salzsäure zerlegt wurde, sei es, dass es vorher mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen worden ist, so findet sich, wenn das Abdampfen im Wasserbade ausgeführt und die trockene Masse mit nicht zu wenig Salzsäure behandelt worden ist, die Titansäure nicht oder kleinsten Theiles bei der Kieselsäure, sondern in der salzsauren Lösung. Fällt man diese mit Ammon (§. 161. 4.), glüht den Eisenoxyd und Thonerde enthaltenden Niederschlag und behandelt ihn dann mit Salzsäure, so bleibt die Titansäure grösstentheils ungelöst, aber unrein, d. h. eisenhaltig zurück (H. Rose).

In der Regel ist ihre Menge so gering, dass man sich mit der qualitativen Erkennung begnügen muss.

Um zu erfahren, ob die abgeschiedene Kieselsäure Titansäure ent-

*) Journ. f prakt. Chem. 65. 199.

hält, löst man sie in Fluorwasserstoffsäure oder behandelt mit Fluorwasserstoffgas (S. 325. bb.), verdampft mit Schwefelsäure, verflüchtigt den grössten Theil der letzteren, setzt etwas schwefelsaures Kali zu, erhält das so entstandene saure schwefelsaure Kali eine Zeit lang im Schmelzen, löst die Masse in kaltem Wasser, filtrirt wenn nöthig, und scheidet die Titansäure nach der §. 107, pos. 2. angegebenen Methode aus der schwefelsauren Lösung ab.

Nach einem von dem beschriebenen Verfahren etwas abweichenden Gange verfährt man bei der im Folgenden zu beschreibenden Analyse der Thone.

9. Analyse der Thone.

§. 236.

Die Thone, aus der Verwitterung des Feldspaths oder ähnlicher Silicate hervorgegangen, stellen gewöhnlich Gemenge dar von eigentlichem Thon mit Quarz oder Feldspathsand und enthalten öfters auch ausgeschiedene, durch kochende kohlensaure Natronlösung ausziehbare Kieselsäure.

Da es für die Verwendung der Thone von Wichtigkeit ist, nicht nur die chemische Zusammensetzung im Ganzen zu kennen, sondern auch darüber ein Urtheil zu erhalten, aus welchen mechanisch trennbaren Bestandtheilen ein Thon besteht, so lässt man zweckmässig der chemischen Analyse eine mechanische vorausgehen *).

A. Mechanische Analyse.

Mit Hülfe der mechanischen Analyse gelingt es, die Quantitäten von fühlbarem Sand (Streusand), unfühlbarem Sand (Staubsand) und von den feinsten abschlämmbaren Theilchen (Thon) festzustellen, welche die Gemengtheile der natürlichen Thone ausmachen.

Zu ihrer Ausführung bedient man sich des sehr zweckmässigen Schlämmapparates, welchen Fr. Schulze **) zur mechanischen Analyse der Ackererde empfohlen hat. Man gebraucht somit:

a. ein Glas von der Gestalt eines grossen Champagnerglases, auf dessen Mündung ein 15 Millim. breiter Messingrand gekittet ist, welcher an der Seite ein etwas abwärts gerichtetes Ausflussrohr hat. Die Höhe des Schlämmglases im Lichten, also von der tiefsten Stelle der Höhlung bis zum oberen Rande der Messingfassung, beträgt 20 Centim., der Durchmesser an der Mündung 7 Centim.

---

*) Vergleiche meine „Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone", Journ. f. prakt. Chem. 57. 65.

**) Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

b. Ein Trichterrohr, dessen Trichter 5 Centim. Durchmesser, dessen Röhre 40 Centim. Länge und etwa 7 Millim. Durchmesser hat. Unten ist dasselbe so ausgezogen, dass die Mündung nur 1,5 Millim. Durchmesser hat.

c. Ein mit Wasser zu füllendes Gefäss von mindestens 10 Liter Inhalt, oben mit einer Eingussöffnung, an der Seite unten mit einem Hahn versehen. Dasselbe wird am besten aus Zinkblech angefertigt. Es steht auf einem auf- und abschiebbaren Träger. An den Hahn befestigt man das Trichterrohr mit einer kleinen Schnur, so dass es hängt. Der Ausfluss des Hahns muss sich im oder über dem Trichter des Rohres befinden.

d. Eine Schale oder ein grosses Becherglas, um die beim Schlämmen abfliessende Flüssigkeit aufzufangen.

Man zerdrückt nun zum Behufe des Abschlämmens 30 Grm. des lufttrockenen Thones und kocht sie mit dem 2- bis 3fachen Volumen Wasser, unter gelindem Umrühren mit einem Pistill, eine halbe Stunde lang in einer Porzellanschale, um eine vollständige Scheidung der Gemengtheile zu bewirken. Nach dem Erkalten giesst und spült man den Inhalt der Schale vollständig in das Schlämmglas, öffnet den Hahn des Wassergefässes ein wenig und senkt das Trichterrohr, während der Wasserstrahl aus demselben strömt, in das Schlämmglas. Durch Niedrigerstellen des Wassergefässes oder Höherstellen des Schlämmglases sorgt man, dass sich die Spitze des Trichterrohres einige Millimeter von der tiefsten Stelle der Höhlung des Gefässes befindet, und durch richtige Stellung des Hahns, dass das Wasser immer den Trichter des Rohres etwa zur Hälfte füllt. Unter diesen Verhältnissen ist die Druckhöhe des Wassers (d. h. der Niveauunterschied im Schlämmglas und Trichterrohr) etwa 20 Centimeter.

Durch die Gewalt des Wasserstrahles werden die Thontheile stürmisch aufgewühlt, aber nur die feineren und feinsten bis zu der Höhe, dass sie mit dem Wasser aus der oberen Seitenöffnung ausfliessen, während der Streusand im Schlämmglase zurückbleibt. Wenn das Wasser fast klar abfliesst, schliesst man den Hahn, nimmt das Schlämmglas weg und giesst rasch die noch ein wenig trübliche, über dem Streusand stehende Flüssigkeit in die Schale ab, den Sand aber spritzt man mittelst einer Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl in eine kleine Schale, trocknet, glüht und wägt ihn.

Die Schale oder das Becherglas, worin sich die abgeschlämmte trübe Flüssigkeit befindet, lässt man mindestens 6 Stunden lang stehen, giesst dann die klare oder auch noch trübe über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit weg, den Bodensatz aber, in welchem sich nun sicher aller Staubsand befindet, spült man in das Schlämmglas und wiederholt die vorhin beschriebene Operation des Schlämmens, mit dem Unterschiede, dass man das Wasser nur, und zwar auf die Wandung des Trichters, austropfen, nicht aber in einem Strahle ausfliessen lässt, so dass die Wassersäule im

Trichterrohre nur etwa 3 Centim. höher steht, als die im Schlämmglase. — Die Operation wird fortgesetzt, bis das Wasser klar abfliesst, was erst nach 3 bis 4 Stunden der Fall sein wird. Mit dem zurückbleibenden Staubsand verfährt man alsdann wie zuvor mit dem Streusand.

Man glüht jetzt eine weitere abgewogene Menge des lufttrockenen Thones anhaltend, um seinen Wassergehalt kennen zu lernen und erfährt alsdann die Menge des Thons aus der Differenz. So lieferten mir der magere Thon von Hillscheid und der weit fettere von Ebernhahn folgende Resultate:

	Thon von Hillscheid.	Thon von Ebernhahn.
Streusand	24,68	6,66
Staubsand	11,29	9,66
Thon	57,82	74,82
Wasser	6,21	8,86
	100,00	100,00

B. Chemische Analyse.

Erste Methode.

a. Man zerreibt den Thon aufs Feinste, trocknet eine gewogene Menge mehrere Tage lang bei 100° C. und erfährt so den Gehalt des Thones an Feuchtigkeit. Den getrockneten Thon bringt man in ein zu verschliessendes Röhrchen.

b. Man schliesst 1 bis 2 Grm. des bei 100° C. getrockneten Thones mit kohlensaurem Natron-Kali auf und verfährt genau nach §. 140. II. b. — Die erhaltene salzsaure, von der Kieselsäure getrennte Lösung verdampft man, unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, bis der grösste Theil der freien Säure entfernt ist, verdünnt mit Wasser, versetzt mit überschüssigem reinem kohlensauren Baryt und lässt damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang kalt digeriren, dann filtrirt man ab und wäscht den aus Thonerdehydrat, etwas Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus. Man löst ihn sodann in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und theilt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat in zwei gleiche Theile α und β.

α. fällt man mit Ammon, filtrirt nach längerem Stehen in der Wärme, glüht (zuletzt mit dem Gasgebläse), wägt, multiplicirt mit 2 und findet so Thonerde + Eisenoxyd; —

β. concentrirt man, reducirt das Eisenoxyd mit Zink, bestimmt das Oxydul mit Chamäleon (§. 112. 2.) und multiplicirt die erhaltene und auf Oxyd berechnete Eisenmenge mit 2.

Die Thonerde ist = dem Resultat von α — dem Resultat von β. Das von dem durch kohlensauren Baryt entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat versetzt man, ohne es vorher zu concentriren, vorsichtig mit Schwefelsäure, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr giebt. Die abgelaufene verdünnte Flüssigkeit engt man etwas ein (doch nicht so weit, dass sich Gyps ausscheiden kann), und trennt alsdann Kalk und Magnesia nach §. 154. 4 (30).

c. Man behandelt 1 bis 2 Grm. des bei 100° C. getrockneten Thones mit Fluorwasserstoff nach §. 140. II. b. β. bb (S. 325). Nachdem man mit Schwefelsäure verdampft und den Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgelöst hat, fügt man vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann — ohne zuvor abzufiltriren — kohlensaures Ammon und etwas Ammon. Man lässt in der Kälte absitzen, filtrirt, wäscht aus, verdampft die Lösung, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze und verfährt sodann damit nach §. 153. 4. a. δ. (18). Man scheidet auf diese Art die Magnesia und etwa noch vorhandene Spuren von Kalk und Baryt ab und erhält die Chloralkalimetalle rein, welche alsdann, wenn Kali und Natron vorhanden sind, nach §. 152. 1. a. zu trennen sind.

d. Man bestimmt die Menge des Wassers durch andauerndes Glühen einer gewogenen Probe des bei 100° C. getrockneten Thones im Platintiegel. — (Der so gefundene Gewichtsverlust giebt aber das gebundene Wasser gewöhnlich etwas zu hoch an, da viele Thone Spuren organischer Materien enthalten, welche beim Glühen zersetzt werden, und da ferner manche beim Glühen geringe Mengen von Salmiak entweichen lassen. Vergl. meine oben angeführte Abhandlung.)

Man kennt nunmehr die Zusammensetzung des Thons im Ganzen. Soll nun noch ermittelt werden, ein wie grosser Theil der gefundenen Kieselsäure in chemischer Verbindung mit den Basen des Thons ist (A), ein wie grosser als Kieselsäurehydrat (B), und ein wie grosser als Quarzsand oder etwa auch in einem in Gestalt von Sand beigemengten Silicat (etwa in Feldspathsand) vorhanden ist (C), so sind noch folgende Versuche nöthig:

e. Man erhitzt eine dritte Portion des bei 100° C. getrockneten Thones (1 bis 2 Grm.) mit überschüssigem Schwefelsäurehydrat, welchem man etwas Wasser zugefügt hat, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats. Man lässt erkalten, fügt Wasser zu, wäscht den ungelösten Rückstand (A + B + C) aus, trocknet, glüht und wägt ihn und behandelt ihn dann mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron, wie es in §. 235. b. angegeben ist. Der ungelöst bleibende Sand (C.) wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht, gewogen:

$$A + B + C - C = A + B.$$

Ist A + B + C gleich der Gesammtmenge der Kieselsäure, welche man bei der Analyse (in b.) gefunden hat, so ist der Sand reiner Quarzsand, ist es dagegen höher, so ist der Sand kein reiner Quarzsand, sondern das mehr oder weniger sandige Pulver eines Silicates, z. B. Feldspathsand, und als C ist alsdann die Differenz aufzuführen, welche man durch Subtraction von A + B von der Gesammtkieselsäure erhält.

f. Um die Menge der Kieselsäure kennen zu lernen, welche sich durch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron aus dem Thone ausziehen lässt (B) und von der man annehmen kann, dass sie als Kieselsäurehydrat vorhanden ist, kocht man eine etwas grössere gewogene Portion des bei 100° C. getrockneten Thones mit der genannten Lösung wiederholt aus und bestimmt die Kieselsäure im Filtrat durch Abdampfen mit Salzsäure:

$$A + B - B = A.$$

Zweite Methode.

Liegen Thone zur Analyse vor, deren thoniger Theil durch Schwefelsäure leicht zersetzt wird und deren sandiger Theil Quarzsand ist, so lässt sich die Analyse sehr vereinfachen, und ich wende alsdann folgendes Verfahren an.

a. Vorbereitung, Trocknen und Wasserbestimmung wie bei der ersten Methode.

b. Man zerlegt etwa 2 Grm. mit Schwefelsäure wie in e. der ersten Methode, entfernt den grössten Theil der Schwefelsäure durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und filtrirt Kieselsäure und Sand ab. Nachdem sie gewogen, werden sie durch kohlensaure Natronlösung getrennt und das Gewicht des Sandes bestimmt.

c. Zu dem in b. erhaltenen Filtrate fügt man vorsichtig und mit Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd nach einigen Stunden ab, entfernt aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate die letzte Spur Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft das Filtrat zuletzt in einer kleinen Schale und verfährt mit dem Rückstande nach §. 161. 5. (101.). Die dort angegebene Methode nimmt eine sehr einfache Form an, weil bestimmbare Mengen von Mangan in den Thonen in der Regel nicht vorhanden sind.

10. Analyse der Kalksteine, Dolomite, Mergelarten etc.

Da die kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia enthaltenden Mineralien in der Industrie und Landwirthschaft eine höchst wichtige Rolle spielen, so ist ihre Analyse eine in den chemischen Laboratorien häufig vorkommende Arbeit. Je nach dem Gesichtspunkte, von welchem aus die Analyse unternommen wird, gestaltet sich dieselbe auf verschiedene Weise. Für technische Zwecke genügt die Kenntniss der Hauptbestandtheile, den Geologen interessiren auch die in kleiner Menge vorhandenen Stoffe, und der Agriculturchemiker fragt nicht nur nach den Bestandtheilen, sondern auch nach dem Zustande der Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, in welchem sie vorhanden sind.

Im Folgenden gebe ich zunächst ein Verfahren an für die vollständige und genaue Analyse, sodann werde ich die maassanalytischen Methoden besprechen, welche die Bestimmung des kohlensauren Kalkes (und der kohlensauren Magnesia) gestatten.

Der quantitativen Analyse lasse man eine genaue qualitative Prüfung vorhergehen.

A. Methode zur vollständigen Analyse.

§. 237.

a. Man pulvert ein grösseres Stück des Minerals, mengt das Pulver gleichmässig und trocknet es bei 100° C.

b. Man behandelt etwa 2 Grm. im bedeckten Becherglase mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, verdampft in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser, filtrirt auf getrocknetem und gewogenem Filter ab, wäscht den unlöslichen Rückstand aus, trocknet bei 100° C. und wägt ihn. Er besteht in der Regel aus abgeschiedener Kieselsäure, Thon und Sand, enthält aber nicht selten auch humusartige Materien. Wünscht man denselben genauer kennen zu lernen, so bietet d. Gelegenheit.

c. Die salzsaure Lösung versetzt man mit Chlorwasser, dann mit Ammon in geringem Ueberschuss und lässt bedeckt einige Zeit in mässiger Wärme stehen. Den Niederschlag, welcher neben Eisenoxyd-, Manganoxyd- und Thonerdehydrat etwaige Phosphorsäure und stets auch Spuren von Kalk und Magnesia enthält, filtrirt man ab, wäscht ihn etwas aus, löst ihn aufs Neue in Salzsäure, erhitzt die Lösung, fällt sie, nach Zusatz von Chlorwasser, wieder mit Ammon, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Ammonniederschlages — Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Thonerde, Phosphorsäure — bietet g. Gelegenheit.

d. Die von der ersten und zweiten Fällung mit Ammon abfiltrirten Flüssigkeiten vereinigt man und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach §. 154. 4 (30).

e. Giebt der bei 100° C. getrocknete Kalkstein beim Glühen noch Wasser ab, so bestimmt man dasselbe am besten nach §. 36.

f. Enthält der Kalkstein von flüchtigen Bestandtheilen nur Wasser und Kohlensäure, so kann man ihn zur Bestimmung der letzteren mit Boraxglas glühen (§. 139. II. d.). Zieht man von dem hierbei erhaltenen Gewichtsverluste den in e. ermittelten Wassergehalt ab, so ergiebt sich die Kohlensäure. Lässt sich dies Verfahren nicht anwenden, so bestimmt man die Kohlensäure nach §. 139. II. e. α bb (Seite 316).

g. Zur Ermittelung einiger in kleinerer Menge vorhandenen Bestandtheile, sowie zur weiteren Analyse des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes und des Ammonniederschlages löst man 20 bis 50 Grm. des Minerals in Salzsäure. Da das Abdampfen so grosser Mengen von Flüssigkeiten zur Trockne sehr lästig ist, so filtrire man die von Kohlensäure durch längeres Erwärmen befreite Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter in einen Literkolben ab, wasche den Rückstand aus, trockne und wäge ihn. (Sein Gewicht wird mit dem in b. erhaltenen nicht ganz übereinstimmen, weil letzterer auch die Kieselsäure schon enthielt, welche hier noch in Lösung ist.)

α. Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

aa. Man behandelt einen Theil mit kochender Lösung von reinem kohlensauren Natron (§. 235. b.), scheidet aus der Lösung die Kieselsäure ab (§. 140. II. a.) und erfährt so die Menge der im Rückstande vorhandenen in Alkalien lölichen Kieselsäure.

bb. Man behandelt einen Theil nach dem bei Silicaten üblichen Verfahren (§. 140. II. b.). Von der hierbei sich ergebenden Kieselsäure ist die in aa. gewonnene abzuziehen.

cc. Enthält der Rückstand organische Stoffe (Humussubstanzen), so bestimmt man in einem Theile den Kohlenstoff elementaranalytisch (Seite 496. b.). Man kann mit Petzholdt *), der in dieser Weise die färbenden organischen Stoffe verschiedener Dolomite bestimmte, annehmen, dass 58 Kohlenstoff 100 organischer Substanz (Huminsäure) entsprechen.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 194.

dd. Enthält der Rückstand Schwefelkies, vergl. Petzholdt a. a. O., Ebelmen *), Deville **), Roth ***), so schmelze man eine weitere Portion des Rückstandes mit kohlensaurem Natron und Salpeter, weiche mit Wasser auf, verdampfe mit Salzsäure zur Trockne, befeuchte mit Salzsäure, erwärme mit Wasser, filtrire, bestimme die Schwefelsäure im Filtrat und berechne aus deren Menge die des Schwefelkieses †).

β. Untersuchung der salzsauren Lösung.

aa. Man versetze die Hälfte der auf 1000 CC. gebrachten, gleichmässig gemischten salzsauren Lösung mit einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure, concentrire sie durch Abdampfen, verdünne schliesslich wieder und filtrire, wenn erforderlich. Der so entstandene Niederschlag kann schwefelsauren Baryt, schwefelsauren Strontian und schwefelsauren Kalk, auch Kieselsäure enthalten. Man behandle ihn nach §. 209. 7. b.

Das in aa. erhaltene Filtrat behandle man zunächst mit Schwefelwasserstoff. Entsteht dadurch ein Niederschlag (etwa von Schwefelkupfer), so filtrire man denselben ab und bestimme darin das Metall oder die Metalle. Das Filtrat behandelt man nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs mit Chlorgas oder Chlorwasser und fällt mit Ammon zwei Mal (vergl. oben c.). Der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht, gewogen, dann mit rauchender Salzsäure behandelt, wobei meist Kieselsäure zurückbleibt. In der Lösung findet sich in der Regel Eisen, Mangan, Thonerde und Phosphorsäure, welche nach §. 209. 7. b. bb. (Seite 586) getrennt werden können.

bb. Ein Viertheil der auf 1000 CC. gebrachten salzsauren Lösung wird zur Bestimmung der Alkalien verwendet. Man versetzt es zu dem Ende mit Chlorwasser, dann mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt den Niederschlag nach längerem Stehen ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale und trennt zuletzt die Magnesia von den Alkalien mittelst Oxalsäure nach §. 153. 4. δ. (18). Sollen die Resultate Vertrauen verdienen, so sind die angewandten Reagentien aufs Sorgfältigste zu prüfen, ob sie nicht kleine Mengen von fixen Alkalien enthalten, ebenso muss die Anwendung von Glas- und Porzellangefässen thunlichst vermieden werden.

cc. Das letzte Viertheil der salzsauren Lösung versetzt man mit

---

*) Compt. rend. 33. 681.

**) Compt. rend. 37. 1001. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.

***) Journ. f. prakt. Chem. 58. 84.

†) Ist schwefelsaurer Baryt oder Strontian im Rückstande, so regeneriren sich dieselben wieder beim Abdampfen der aufgeweichten Masse mit Salzsäure. Sie bleiben daher auf dem Filter zurück, während die aus dem Schwefel des Schwefelkieses entstandene Schwefelsäure in das Filtrat übergeht.

Chlorbaryum und lässt längere Zeit stehen. Entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so bestimmt man denselben (§. 132. I. 1.).

h. Da in Kalkspathen und Arragoniten Fluorverbindungen vorkommen können (Jenzsch *), so darf bei einer genauen Analyse der Kalksteine auch das Fluor nicht unberücksichtigt bleiben. Man behandle daher eine grössere Probe mit Essigsäure, bis der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia zerlegt sind, verdampfe zur Trockne, bis alle überschüssige Essigsäure entwichen ist und ziehe den Rückstand mit Wasser aus (§. 138. I.). Man hat alsdann das Fluor im Rückstand. Lässt es sich in einer Probe desselben deutlich nachweisen **), so kann man dann eine quantitative Bestimmung nach §. 166. 5. versuchen.

i. Enthalten Kalksteine Chlorverbindungen, so behandelt man eine grössere Probe mit Wasser und Salpetersäure in sehr gelinder Wärme, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung.

k. Von agriculturchemischem Standpunkte aus ist es oft interessant, genauer zu wissen, wie sich ein Kalkstein oder Mergel zu schwächeren Lösungsmitteln verhält. Man kann alsdann das Mineral zuerst mit Wasser, dann mit Essigsäure, ferner mit Salzsäure behandeln und jede Lösung wie auch den Rückstand getrennt untersuchen. In dieser Weise sind die von C. Struckmann ***) mitgetheilten Mergelanalysen ausgeführt.

l. Um in hydraulischen Kalken den kohlensauren, beziehungsweise kaustischen Kalk von den Silicaten zu trennen, hat Deville †) Kochen mit salpetersaurer Ammonlösung vorgeschlagen, welche den kohlensauren und reinen Kalk lösen, die Silicate aber nicht zersetzen soll. Gunning ††) fand jedoch, dass bei diesem Verfahren auch die Thonerdekalk-Silicate unter Abscheidung von Kieselsäure mehr oder weniger zersetzt werden. — Vorläufig ist noch kein Mittel bekannt, welches den angegebenen Zweck absolut genau erreichen lässt; am meisten zu empfehlen dürfte die Behandlung mit verdünnter Essigsäure sein, C. Knausz †††) bediente sich der Salzsäure.

B. Maassanalytische Bestimmung des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia (für technische Zwecke).

§. 238.

a. Enthält ein Mineral nur kohlensauren Kalk, so lässt sich die Menge des letzteren aus dem Säurequantum ersehen, welches zu seiner Zersetzung er-

*) Pogg. Annal. 96. 145.
**) Siehe meine Anl. zur qual. Analyse, 9. Aufl. §. 147. 6.; — auch die Anmerk. auf Seite 591.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 170.
†) Compt. rend. 37. 1001. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.
††) Journ. f. prakt. Chem. 62. 318.
†††) Gewerbebl. aus Würtemberg 1855. Nr. 4. — Chem. Centralbl. 1855. S. 244.

forderlich ist. Man wählt alsdann das Verfahren, welches §. 223 beschrieben ist *). Derselbe Zweck lässt sich auch in anderer Weise erreichen, indem man, etwa nach Seite 316 bb, die Kohlensäure bestimmt, welche das Mineral enthält, und für 1 Aeq. derselben = 22, 1 Aeq. kohlensauren Kalk = 50 in Rechnung bringt.

b. Enthält aber ein Mineral kohlensaure Magnesia neben kohlensaurem Kalk, so erhält man durch beide Verfahrungsweisen Resultate, welche die Menge des kohlensauren Kalks sammt der der kohlensauren Magnesia angeben, die letztere ausgedrückt durch ihre äquivalente Menge kohlensauren Kalks (d. h. für je 42 kohlensaure Magnesia findet man 50 kohlensauren Kalk).

Will man daher die Menge des Kalks und der Magnesia gesondert erfahren, so muss man ausser der vorzunehmenden Gesammtbestimmung auch noch den Kalk oder die Magnesia allein bestimmen. Man kann zu dem Behufe eine der beiden folgenden Methoden wählen.

1. Man versetzt die verdünnte Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals mit Ammon und oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt alsdann. Man glüht den Niederschlag von oxalsaurem Kalk sammt dem Filter und behandelt den so entstandenen kohlensauren Kalk nach §. 223. Man erfährt so die Menge des Kalks allein und somit aus der Differenz, nach geeigneter Umrechnung des kohlensauren Kalks auf kohlensaure Magnesia, die Menge der letzteren. Soll die Trennung des Kalks von der Magnesia ganz genau ausfallen, so ist doppelte Fällung nöthig (§. 154. 4. a.).

2. Man versetzt die Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals in gewöhnlicher, nicht titrirter Salzsäure (von der man einen möglichst geringen Ueberschuss anwendet) mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Hierdurch wird nur die Magnesia gefällt. Man filtrirt sie ab, wäscht sie aus, behandelt sie nach §. 223 und erfährt so die Menge der Magnesia. Zieht man die ihr äquivalente Menge kohlensauren Kalks ab von dem Resultat der Gesammtbestimmung, so ergiebt sich die Menge des vorhandenen kohlensauren Kalks.

Die Methode 2. ist nur dann zu empfehlen, wenn wenig Magnesia zugegen ist.

11. Analyse der Eisenerze.

Die am häufigsten zur Anwendung und folgeweise zur Untersuchung kommenden Eisenerze sind: der Rotheisenstein, der Brauneisenstein, Raseneisenstein, Magneteisenstein und Spatheisenstein. Bald handelt es sich um vollständige Analyse, bald nur um die Bestimmung einzelner

*) Diese Methode, in etwas veränderter Ausführung, ist zuerst von Bineau vorgeschlagen worden.

Bestandtheile (des Eisengehaltes, der Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.) bald nur um die Ermittelung des Eisens.

A. Methoden zur vollständigen Analyse.

§. 239.

I. Rotheisenstein.

Die Rotheisensteine enthalten das Eisen als Oxyd; ausserdem findet sich darin gewöhnlich etwas in Säuren unlösliche Gangart, öfters ein wenig Titansäure, zuweilen kohlensaure alkalische Erden und Spuren eines Manganoxyds, stets etwas Feuchtigkeit.

Man pulvert zunächst den Stein aufs Feinste und trocknet bei 100° C.

a. Man untersucht, ob durch verdünnte Salpetersäure, oder auch verdünnte kochende Essigsäure, kohlensaure alkalische Erden ausgezogen werden. Ist dies der Fall, so bestimmt man sie in der Lösung.

b. Von dem von kohlensauren alkalischen Erden freien oder davon befreiten Pulver glüht man eine Probe erst so, dann in reinem und getrocknetem Wasserstoffgas, am besten in einem Porzellanschiffchen, welches in eine Porzellanröhre geschoben ist, §. 160. 3. (69), bis kein Wasser mehr gebildet wird. Der Gewichtsverlust giebt den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds an und lässt somit dies berechnen.

c. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure. Das Eisen löst sich, die Gebirgsart bleibt zurück. Man filtrirt, erhitzt die in der Regel schon etwas Eisenchlorid enthaltende Lösung bis zu völliger Reduction mit einem Körnchen Zink (Seite 219), am besten im Wasserstoffstrom (Seite 366), und titrirt endlich das Eisen mit Chamäleonlösung (Seite 209). Dieses Resultat muss mit dem in b. erhaltenen übereinstimmen. Differiren beide, so ist in der Regel das durch Titrirung erhaltene das genauere.

d. Ist Titansäure zugegen, so findet sie sich in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand, welchen man in c. erhalten, geglüht und gewogen hat. Um sie zu finden und eventuell zu bestimmen, kocht man den Rückstand in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure, der man ein wenig Wasser zugesetzt hat. Nachdem der grösste Theil der Schwefelsäure verdampft worden, verdünnt man den Rückstand mit Wasser stark, filtrirt und scheidet die Titansäure durch andauerndes Kochen ab (§. 107.).

e. Wenn nöthig, macht man endlich noch eine Wasserbestimmung, indem man eine Probe des Pulvers glüht. (Sind kohlensaure alkalische Erden zugegen, so entweicht mit dem Wasser die Kohlensäure derselben.)

II. Brauneisenstein.

Die Brauneisensteine enthalten das Eisen ganz oder grösstentheils als Oxydhydrat, ferner Manganoxyd, Thonerde, öfters kleine Mengen von

Kalk und Magnesia, von Kieselsäure (an Basen gebundene), Phosphorsäure und Schwefelsäure und bald grössere, bald kleinere Quantitäten von Quarzsand oder in Salzsäure unlöslicher Gangart*).

Ihre genaue und vollständige Analyse bietet einige Schwierigkeit. Man kann dazu eine der folgenden Methoden wählen. Jedenfalls beginnt man damit, den Stein fein zu pulvern, das Pulver je nach Umständen unter dem Exsiccator oder bei 100°C. zu trocknen und, um den Wassergehalt zu finden, eine Probe zu glühen. Bei letzterem Versuche ist zu beachten, dass, sofern kohlensaure alkalische Erden oder kohlensaures Eisenoxydul zugegen sein sollten, das Wasser nicht aus dem Gewichtsverluste, sondern durch directe Wägung zu bestimmen ist (§. 36.).

a. *Zerlegung auf trockenem Wege.* (Dieselbe ist namentlich dann zu empfehlen, wenn das Mineral wenig Kieselsäure, Thonerde, Kalk und Magnesia enthält.)

Man schmelzt eine abgewogene Probe mit dem dreifachen Gewicht kohlensauren Natronkalis zusammen, kocht die Masse mit Wasser, bis alles Lösliche gelöst ist, filtrirt und wäscht gut aus.

aa. Das Filtrat enthält neben überschüssigem kohlensauren Natron die Natronsalze der Säuren, welche in dem Eisensteine enthalten waren (Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, vielleicht auch Arsensäure, Chlor und Fluor). In der Regel sind nur die drei ersten in bestimmbarer Menge vorhanden. Man säuert die alkalische Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure an und scheidet die Kieselsäure nach gewohnter Art ab. (§. 140. II. a.). Das Filtrat versetzt man mit etwas Chlorbaryum und filtrirt einen etwa entstehenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt nach 24 Stunden ab. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man zunächst den Baryt durch einige Tropfen Schwefelsäure, dann fällt man die Phosphorsäure nach §. 134. I. b. mit Magnesia. Wäre Arsensäure zugegen, so müsste diese vor Fällung der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff entfernt werden.

bb. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure, welche in der Regel noch in dieser Lösung ist, nach §. 140. II. a. ab, behandelt die davon befreite Flüssigkeit zunächst mit Schwefelwasserstoff, um eine etwa vorhandene Spur Kupfer abzuscheiden, und trennt endlich Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk und Magnesia nach einer der in §. 161 angegebenen Methoden.

b. *Zerlegung auf nassem Wege.*

Man erhitzt etwa 10 Grm. des fein gepulverten Minerals in einem schief liegenden Kolben mit concentrirter Salzsäure bis zur vollständigen

---

*) Ausser diesen in der Regel sich findenden Bestandtheilen trifft man bei sehr genauer Untersuchung oft auch noch auf Spuren von anderen, so fand A. Müller (Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 127) in dem auf der Carlshütte unweit Alfeld verschmolzenen Bohnerz noch Kali, Arsensäure und Vanadinsäure in eben noch wägbaren, Chrom, Kupfer und Molybdän in unwägbaren Spuren.

Zersetzung, verdampft im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt in einen 250 CC. fassenden Messkolben und wäscht den Rückstand aus. Nach dem Trocknen glüht und wägt man denselben; er besteht aus Quarzsand oder Gangart und aus ausgeschiedener Kieselsäure. Durch Behandeln mit kochender kohlensaurer Natronlösung lässt sich letztere abscheiden und bestimmen (§. 235. b.).

Mit dem auf 250 CC. gebrachten Filtrate verfährt man also:

1. Zur Bestimmung der Schwefelsäure verdampft man 50 CC., um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, verdünnt dann mit etwa 200 CC. Wasser, versetzt mit Chlorbaryum und lässt mindestens 24 Stunden stehen. Dann erst filtrirt man den in der Regel entstandenen geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab.

2. In 50 CC. bestimmt man die Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons (§. 134. I. b. β) *). Man beachte, dass wenn Arsensäure zugegen ist, auch diese durch Molybdänsäure abgeschieden wird. Jene würde daher eventuell zunächst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen sein (§. 166. 1.).

3. In 50 CC. bestimmt man das Eisen maassanalytisch mit Chamäleonlösung, nachdem man das Oxyd durch Kochen mit Zink reducirt hat (Seite 219).

4. 50 CC. behandelt man zur nochmaligen Bestimmung des Eisens, sowie zu der des Mangans, der Thonerde und der alkalischen Erden nach §. 161. 2 (96). Da die Phosphorsäure (auch etwa vorhandene Arsensäure) mit in den durch essigsaures Natron erhaltenen Niederschlag eingeht, so muss bei der Berechnung der Thonerde aus der Differenz hierauf Rücksicht genommen werden. — Sollte man bei der qualitativen Analyse wägbare Spuren von Kupfer oder Arsensäure gefunden haben, so sind diese zuerst mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Man oxydirt in dem Falle das entstandene Eisenoxydul wieder mittelst Salpetersäure und schlägt dann den angegebenen Weg ein.

III. Raseneisensteine.

Dieselben stellen Gemenge von Eisenoxydhydrat mit den basischen Eisenoxydsalzen von Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure dar und enthalten ausserdem meist Gangart, Thonerde, Kalk und Bittererde.

Nachdem dieselben gepulvert und getrocknet sind, glüht man zunächst eine Probe in einem offenen Platintiegel, anfangs sehr gelinde, um die organischen Säuren zu verbrennen, allmählich stark und andauernd im schief gelegten Tiegel. Der Glühverlust entspricht dem Wasser und den organischen Substanzen.

*) Auch die Seite 300 γ. angeführte Methode führt gut zum Ziel.

Mit einer zweiten Portion, die man entweder gar nicht oder nur — zur Zerstörung der organischen Substanzen — ganz gelinde geglüht hat, verfährt man nach einer der in II. angegebenen Methoden.

Sollen die organischen Säuren erkannt und bestimmt werden, so kocht man eine grössere Probe des fein gepulverten Erzes mit reiner Kalilauge, bis es sich in eine flockige Masse verwandelt hat. Man filtrirt alsdann ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 209. 10.

IV. Magneteisensteine.

Dieselben enthalten das Eisen als Oxyduloxyd. Man analysirt sie wie die Rotheisensteine und bestimmt darauf in einer besonders abgewogenen, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Portion das Eisenoxydul maassanalytisch nach Seite 209.

V. Spatheisensteine.

Dieselben enthalten kohlensaures Eisenoxydul, meist neben kohlensaurem Manganoxydul und kohlensauren alkalischen Erden, oft gemengt mit Thon und Gangart.

Das gepulverte Mineral wird getrocknet.

a. Den Wassergehalt bestimmt man nach §. 36.

b. Den Gehalt an Kohlensäure nach §. 139. II. e. α. oder β.

c. Eine dritte Probe löst man in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt, nach vollständiger Zersetzung, einen etwaigen unlöslichen Rückstand ab und trennt im Filtrate die Basen wie in II b. 4. oder auch nach einer anderen der in §. 161. angegebenen Methoden.

d. In einer vierten, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Probe bestimmt man die Quantität des Eisenoxyduls maassanalytisch nach Seite 209.

e. Ist der in Salzsäure unlösliche Rückstand bedeutend, so behandelt man ihn zum Behufe weiterer Analyse nach dem für Silicate angegebenen Gange (§. 235).

B. Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt.

§. 240.

1. Zur Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt bedient man sich gegenwärtig fast ausschliesslich der Titrirung mit Chamäleonlösung. Man erhitze zu dem Ende etwa 0,5 Grm. des fein zerriebenen lufttrockenen oder bei 100° C. getrockneten Erzes in einem schief liegenden langhalsigen Kolben mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Zersetzung, verdünne mit etwa 30 CC. Wasser, reducire mit Zink und verfahre überhaupt genau nach Seite 219. a.

2. Von den andern technisch anwendbaren Methoden führe ich noch die Fuchs'sche*) an, da durch zwei ganz kürzlich erschienene Abhandlungen von J. Löwe**) und R. König***) die ungünstigen Angaben widerlegt worden sind, welche andere Chemiker in Betreff dieser Methode gemacht haben, und auf deren Mittheilungen ich das Seite 220. a. 1 gegebene Urtheil stützte.

a. Gewöhnliches Verfahren (nach Löwe's a. a. O. gegebener Beschreibung).

Man erhitze in einem langhalsigen, etwa 500 CC. fassenden, schief gelegten Glaskolben von besseren Eisenerzen 1 bis 1,5 Grm., von schlechteren 2 bis 3 Grm. im Zustande feinsten Pulvers mit starker Salzsäure, füge, sobald alles Eisenoxyd gelöst ist, etwas chlorsaures Kali in kleinen Portionen und am besten in Form geschmolzener Stückchen zu, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht, und setze das Erhitzen fort, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken. Man verdünnt mit Wasser, bis der Kolben halb gefüllt ist, schliesst den Hals mit einem fehlerfreien Kork, in welchen eine 10 Zoll lange, an beiden Seiten offene, nicht zu enge Glasröhre luftdicht eingepasst ist, giebt dem Kolben eine schiefe Lage und erhitzt mindestens $^1/_4$ Stunde lang zu mässigem Kochen, um Gewissheit zu erlangen, dass jede Spur von Chlorgas oder von Luft, die in dem nachgefüllten Wasser wie in dem Raume des halbgefüllten Kolbens war, vollständig ausgetrieben ist.

Während die Lösung unausgesetzt im Kochen bleibt, öffnet man den Kork und senkt einen Streifen blanken, reinen Kupferblechs, welcher an einem dünnen Platindraht befestigt ist, in die Lösung langsam ein. Mit dem zum Verschlusse dienenden Kork hängt man ihn erst im Halse des Kolbens auf, damit er sich vorwärmt, weil sonst leicht die Flüssigkeit emporspritzt. Dann erst öffnet man den Kork wieder und lässt den Kupferstreifen bis auf den Boden des Kolbens horizontal nieder, so dass er von der Flüssigkeit vollständig bedeckt wird, dreht den Kork fest ein, stellt den Kolben wieder schief und trägt Sorge, dass die das Kupferblech überlagernde Eisenlösung nie bei dieser Manipulation aus dem Sieden kommt. Das Kochen muss langsam und nicht zu heftig sein, man setzt es fort, bis die Eisenlösung vollständig reducirt und somit entweder ganz farblos oder wenigstens so unbedeutend grünlich gefärbt ist, dass eine Bestimmung ihres Farbetones unsicher wird. Nach zwei Stunden ist der Zweck in der Regel vollständig erreicht, aber auch ein drei bis vier Stunden lang fortgesetztes Kochen ist ohne allen nachtheiligen Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates. Während des Kochens muss das Kupfer im-

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.
**) Ebendas. 72. 28.
***) Ebendas. 72. 36.

mer vollständig von der Lösung bedeckt sein. Da ein Nachgiessen von Wasser ganz unstatthaft ist, so hat man gleich anfangs dafür zu sorgen, dass die Wassermenge genügt.

Der anzuwendende Kupferstreifen wiege etwa 6 Grm. Man stellt ihn aus galvanisch ausgefälltem Kupferblech und von der Breite und Länge dar, dass er bequem in den Hals des Kolbens geschoben werden und im Bauche desselben horizontal liegen kann. Man scheuert ihn mit Sandpapier blank, wiegt ihn dann und verbindet ihn mit dem Platindraht.

Sobald die Reduction des Eisenchlorids beendigt ist, öffnet man den Kork, hebt aus der noch immer kochenden Lösung den Kupferstreifen mittelst des Platindrathes schnell heraus, senkt ihn in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas, spült ihn mit der Spritzflasche ab, trocknet ihn vollständig zwischen Fliesspapier, trennt ihn von dem Platindraht, wägt und bringt für 1 Aeq. gelöstes Kupfer 1 Aeq. Eisen in Rechnung (Seite 220). Der anfängliche Glanz des Kupferstreifens verschwindet während der Operation. Letzterer erscheint nachher matt, aber nicht schwärzlich, wie dies der Fall zu sein pflegt, wenn man sich gewöhnlichen Kupferbleches bedient.

In chemisch reinem Eisenoxyd fand J. Löwe in vier Versuchen 99,7, 99,6, 99,6 99,6 Proc. Eisenoxyd.

König (a. a. O.) verfährt im Ganzen gleich. Er empfiehlt, den herausgenommenen Kupferstreifen dadurch zu trocknen, dass man ihn erst längere Zeit in heissem Wasser liegen lässt, damit alle in die Poren eingedrungene Salzlösung ausgewaschen werde, dass man sodann durch Eintauchen in absoluten Alkohol das Wasser, und endlich durch Aether den Alkohol entfernt. Ein während des Kochens zu befürchtendes Abstossen kleiner Theile des Bleches vermeidet König in der Weise, dass er dasselbe mit Platindraht umwickelt. Letzterer wirkt federnd, verhindert so das Anstossen des Kupfers an die Glaswände und beschleunigt ausserdem die Reduction.

König erhielt bei verschiedenen Versuchen zwischen 99,5 und 100,5 Proc. schwankende Resultate.

b. Modificirtes Verfahren.

Enthalten Eisenerze Titansäure in irgend erheblicher Menge, so lässt sich nach Fuchs das in a. angegebene Verfahren nur in modificirter Weise anwenden. Da dieser Fall verhältnissmässig selten vorkommt, so verweise ich auf die Originalabhandlung *).

Enthält das Eisenerz Arsensäure, so ist die Methode ebenfalls nicht anwendbar, weil sich alsdann das Kupfer mit schwärzlichen Schuppen von Arsenikkupfer überzieht. Man kann in dem Fall die Arsensäure durch Schmelzen des Erzpulvers mit kohlensaurem Natron und Auslaugen

*) Journ. f. prakt. Chem. 18. 495; — ferner König, Journ. f. prakt. Chem. 72. 38.

entfernen, den Rückstand in Salzsäure lösen und mit dieser Lösung nach a. verfahren.

12. Kupferkies.

§. 241.

Der Kupferkies enthält Kupfer, Eisen, Schwefel, ausserdem meist Gangart. Ob noch weitere Metalle vorhanden sind, muss die qualitative Analyse lehren.

Das fein gepulverte Mineral trocknet man bei 100° C.

a. Die Bestimmung des Schwefels geschieht in der Regel und am bequemsten auf nassem Wege, nach §. 148. II. 2. a., sie kann aber auch nach §. 148. II. 2 b., auch nach §. 148. II. 1. auf trockenem Wege ausgeführt werden.

b. Bei Anwendung der Salpetersäure als Oxydationsmittel (§. 148. II. 2. a.) entfernt man zur Bestimmung der Basen entweder den Barytüberschuss durch Schwefelsäure, verdampft die Flüssigkeit, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen, und trennt schliesslich Kupfer und Eisen mit Schwefelwasserstoff, §. 162. A., oder mit unterschwefligsaurem Natron, §. 162. B. 4. a. (112), — oder man verwendet zur Bestimmung der Basen eine neue Probe.

Wählt man dagegen zur Bestimmung des Schwefels die Schmelzung mit Salpeter und kohlensaurem Natron oder die Zerlegung mit Chlor in alkalischer Lösung, so löst man die ungelöst gebliebenen Oxyde des Eisens und Kupfers in Salzsäure und trennt sie dann nach einer der angegebenen Verfahrungsweisen.

Welche von diesen Methoden vorzuziehen ist, hängt hauptsächlich davon ab, ob ausser Kupfer und Eisen noch andere Metalle in bestimmbarer Menge vorhanden sind und welche. Ist Zinkblende bei dem Kupferkies, so ist jedenfalls die erste, ist Arsen zugegen, eine der letzteren Methoden vorzuziehen. In complicirteren Fällen greift man zur Behandlung mit Chlor auf trockenem Wege (§. 148. II. 1. c.).

Soll im Kupferkies nur die Menge des Kupfers bestimmt werden, so kann man — sofern andere durch Zink fällbare Metalle nicht zugegen sind — das Mineral mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zersetzen, die Lösung zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufnehmen, die Lösung in eine Platinschale filtriren und das Kupfer mit Zink fällen (§. 119. 2.). — Zieht man eine Maassanalyse vor, so empfiehlt sich am meisten die Methode von Schwarz (§. 119. 4. a.), doch ist dabei zu beachten, dass man, um die Reduction zu bewirken, nur bis 80° C. erwärmen darf. Bei dieser Temperatur fällt aus der mit viel weinsteinsaurem Alkali versetzten Flüssigkeit kein Eisen nieder. Sollte indess auch etwas niederfallen, so hat dies auf die Kupferbestimmung keinen nachtheiligen Einfluss.

13. Bleiglanz.

§. 242.

Der Bleiglanz, von allen Bleierzen das verbreitetste, enthält häufig kleinere oder grössere Mengen von Eisen, Kupfer, Silber und gewöhnlich mehr oder weniger in Säuren unlösliche Gangart.

Seine Analyse vollbringt man, nachdem das Erz fein zerrieben und bei 100° C. getrocknet worden ist, am besten auf folgende Art.

Man oxydirt eine abgewogene Quantität (1 bis 2 Grm.) mit schwefelsäurefreier, ganz starker, rother rauchender Salpetersäure, siehe §. 148. II. 2. a. α. (Seite 362), doch setzt man den Bleiglanz nicht in einem Röhrchen der Einwirkung der Säure aus. War die Säure hinlänglich stark, so oxydirt sich aller Schwefel. Nachdem man längere Zeit gelinde erwärmt hat, verdünnt man mit Wasser, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus.

a. Sobald der Rückstand getrocknet ist, glüht und wägt man ihn (§. 116. 2.). Derselbe besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd, durch Säure unzersetzter Gangart, Kieselsäure etc. Man erhitzt den Rückstand, oder einen aliquoten Theil desselben, mit Salzsäure zum Kochen, filtrirt nach einiger Zeit die Flüssigkeit ab, doch so, dass der Niederschlag nicht mit aufs Filter kommt, übergiesst von Neuem mit Salzsäure, kocht wieder und fährt so fort, bis alles schwefelsaure Bleioxyd gelöst ist; zuletzt bringt man Alles aufs Filter, wäscht mit siedendem Wasser aus, bis jede Spur Chlorblei entfernt ist, trocknet, glüht und wägt den Rückstand. Zieht man seine Menge von der des oben gewogenen ab, so ergiebt sich die Menge des schwefelsauren Bleioxyds, welche in jenem enthalten war. Anstatt mit Salzsäure kann man das schwefelsaure Bleioxyd auch durch Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von weinsaurem oder essigsaurem und kaustischem Ammon lösen; auch kann man es durch Digestion mit kohlensaurer Natronlösung zunächst in kohlensaures Bleioxyd überführen, dieses auswaschen und dann in verdünnter Salpetersäure lösen.

b. Die salpetersaure Lösung, welche noch eine kleine Menge gelöstes schwefelsaures Bleioxyd und ausserdem die anderen neben Blei etwa vorhandenen Metalle enthält, verdampft man zunächst, um den Ueberschuss der freien Säure zu entfernen, fast zur Trockne, dann verdünnt man mit Wasser. Sollte etwas schwefelsaures Bleioxyd ungelöst bleiben, so filtrirt man es ab und behandelt die kleine Menge zugleich mit der zuvor erhaltenen grossen nach a. Das Filtrat prüft man mit sehr verdünnter Salzsäure auf Silber. Entsteht ein Niederschlag, so vermehrt man die Menge der Salzsäure ,wenn nöthig, und stellt die trübe Flüssigkeit längere Zeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat, welches dann abzufiltriren, mit siedendem Wasser auszuwaschen und nach §. 115. 1. zu bestimmen ist. Im Filtrate bestimmt man zunächst

die darin noch vorhandene Schwefelsäure mit ein wenig Chlorbaryum, dann fällt man mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag enthält neben etwas Schwefelblei möglichenfalls Schwefelkupfer, vielleicht auch noch andere Schwefelmetalle. Man trennt dieselben, sowie die im Filtrat durch Schwefelammonium fällbaren Metalle, nach den Methoden des fünften Abschnittes.

Die Quantität des Schwefels ergiebt sich, wenn man die in a. (im schwefelsauren Bleioxyd) und die in b. (im schwefelsauren Baryt) gefundenen Mengen addirt.

Bestimmung des Silbers im Bleiglanz.

§. 243.

Ganz kleine Mengen von Silber *) und die (nach Percy und Smith **) häufig vorkommenden sehr geringen Spuren von Gold zu finden und zu bestimmen, genügt die eben angegebene Methode nicht. Zu dem Ende muss man vielmehr zunächst einen Regulus schmelzen, welcher das Blei des Bleiglanzes ganz oder theilweise, das Silber und Gold aber vollständig enthält, und diesen Regulus alsdann weiter auf nassem oder trockenem Wege behandeln ***).

Darstellung des Regulus.

1. *Methoden, die sich für silberarme Bleiglanze eignen.*

a. Man menge 20 Grm. des fein gepulverten Bleiglanzes, 60 Grm. wasserfreies kohlensaures Natron und 6 Grm. Salpeter, bringe die Mischung in einen hessischen Tiegel, bedecke sie mit einer etwa 8 MM. hohen Schicht abgeknisterten Kochsalzes und schmelze sie, zuletzt bei heller Rothglühhitze, so dass die Schlacke gut fliesst. Nach langsamem Erkalten zer-

---

*) Silberhaltige Bleiglanze enthalten auf den Centner gewöhnlich nur zwischen 1 bis 6, selten über 16 Loth Silber, d. i. in 100 Theilen 0,03 bis 0,18, beziehungsweise 0,50; sehr viele Bleiglanze bleiben aber in ihrem Silbergehalte noch weit unter dem angegebenen Minimum.

**) Phil. Mag. VII. 126. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 435.

***) Ch. Mène (Compt. rend. 45. 484; — Polyt. Centralbl. 1858. 78) hat kürzlich den Silbergehalt verschiedener Bleiglanze in der Weise bestimmt, dass er 20 Grm. mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 4 Wasser in der Wärme behandelte, den Schwefel abfiltrirte, das Filtrat mit Ammon im Ueberschuss fällte, den Niederschlag rasch abfiltrirte, mit ammonhaltigem Wasser auswusch, das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure versetzte und das ausgeschiedene Chlorsilber wog. Ich kann den so erhaltenen Resultaten kein Vertrauen schenken, da es bekannt ist, dass das Chlorsilber in Chlorammoniumlösung, welche bei dem Verfahren in Masse entsteht, nicht unlöslich ist. Eher würde ich die ammoniakalische Flüssigkeit mit etwas Schwefelammonium fällen, den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure lösen und die stark verdünnte Lösung mit verdünnter Salzsäure fällen.

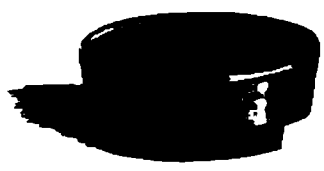
-ge man den Tiegel, platte den Regulus, der rein und compact sein -, auf dem Amboss aus und reinige ihn durch Auskochen mit Wasser. erhält nach Berthier (und eigenen Versuchen) durch dieses Ver-en bei reinem Bleiglanz etwa 75 bis 78 Proc. Blei statt der 86,6, welche nthält, alles Silber aber findet sich in dem Blei. — Um den hierbei tfindenden Vorgang zu verstehen, muss man sich erinnern, dass wenn ı Bleiglanz mit kohlensaurem Natron bei Luftabschluss zusammenschmelzt, ı Blei und eine Schlacke bekommt, welche aus Schwefelblei-Schwefel-rium und schwefelsaurem Natron besteht ($4\,NaO, CO_2 + 7\,PbS = 4\,Pb$ $3\,(PbS, NaS) + NaO, SO_3 + 4\,CO_2$). Durch den Zusatz des Sal-:ers wird das Sulfosalz zersetzt, das Blei abgeschieden, das Natrium d der Schwefel oxydirt.

b. Man menge 20 Grm. gepulverten Bleiglanz, 30 Grm. schwarzen tuss *) und 5 bis 6 Grm. ganz kleine eiserne Nägel und schmelze das emenge in einem hessischen Tiegel bei starker Rothglühhitze. Der leiglanz wird zersetzt, aller Schwefel tritt theils an das Eisen, theils an as Alkali, das Blei scheidet sich geflossen ab. Nach dem Erkalten zer-chlägt man den Tiegel und verfährt wie in a. Man achte darauf, dass as Blei keinen Nagel eingeschlossen enthält. Dies Verfahren liefert ach Berthier 72 bis 79 Proc. Blei.

2. *Methode, welche sich namentlich für silberreiche Bleiglanze eignet (Ansiedeprobe* **).

Man bedarf dazu der aus Thon gebrannten Ansiedescherben, Fig. 137, und eines gut ziehenden Muffelofens von zweckmässiger Construction ***).

Fig. 137.



Man mische 4 Grm. des fein gepulverten Erzes mit 32 Grm. silberfreien Bleies †) in einem Ansiedescherben in der Art, dass etwa die Hälfte des Bleies mit dem Erze vermengt und das Gemenge mit dem Reste des Bleies gleichmässig überdeckt wird. Je nach der Natur der Beimengungen sind noch Zuschläge erforderlich, Borax, Quarz oder Glas. Ersteren setzt man dann zu, wenn der Bleiglanz viel Kalk, Magnesia, Zink etc. enthält. Die Quantität des Zusatzes richtet sich nach der Menge der fremden Basen und muss zuweilen bis 2,5 Grm. betragen. Erzen, welche Quarz oder Silicate enthalten, giebt man gar keinen Borax oder nur ein wenig, bis 0,5 Grm. — Erzen, welche keine oder wenig Kieselerde, freie oder gebundene, enthalten, setzt man eine sehr kleine Quantität Glas oder Quarz zu.

*) Durch Verpuffen von 1 Th. Salpeter mit $2\frac{1}{2}$ Th. Weinstein zu erhalten.

**) Vergl. das sehr empfehlenswerthe Werk: »Bodemann's Anleitung zur Probirkunst, bearbeitet von Kerl, Clausthal 1856, S. 287.

***) Die Einrichtung solcher übergehe ich hier, sie findet sich genau beschrieben in dem bereits angeführten Bodemann-Kerl'schen Werke.

†) In Laboratorien stellt man dasselbe am bequemsten dar durch Fällung von Bleizuckerlösung mit Zink.

Das obige Verhältniss zwischen Erz und Blei kann man als das normale betrachten, bei einem bedeutenden Gehalt an Zinkblende oder Schwefelkies dagegen nimmt man statt 32 Grm. Blei 48 oder 64, und bei Anwesenheit von Kupfer- oder Zinnverbindungen noch mehr.

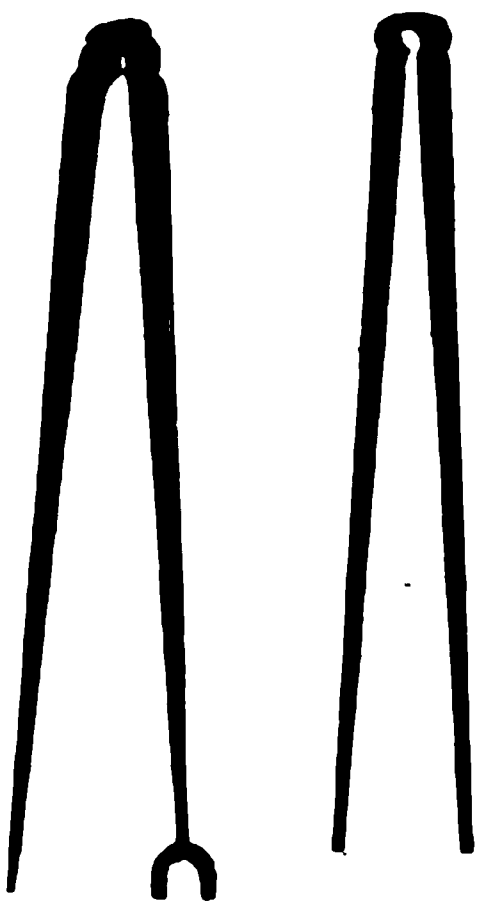
Die beschickten Ansiedescherben werden in die stark rothglühende Muffel (Fig. 141) gestellt und diese, um das Blei schnell in Fluss zu bringen, mit vorgelegten glühenden Kohlen verschlossen. Das Blei geräth in Fluss, das leichtere Erz schwimmt auf seiner Oberfläche und verröstet. Die dabei entweichenden Dämpfe sind je nach der Natur der entweichenden Röstproducte verschieden; Schwefel erzeugt hellgraue, Zink dicke weisse, Arsen graulich weisse, Antimon bläuliche Dämpfe.

Nach 15 bis 20 Minuten hat sich flüssige Schlacke gebildet, welche das geschmolzene Metall, von dem starke Bleidämpfe aufsteigen, an der Peripherie vollständig umgiebt. Strengflüssige Proben erfordern wohl 35 Minuten, bis der genannte Punkt erreicht und die Oberfläche glatt geworden.

Man nimmt jetzt die Kohlen aus der Oeffnung der Muffel weg, schliesst die Züge des Ofens und lässt das Blei durch die zutretende Luft sich so weit oxydiren, dass die entstandenen Schlacken das Metall ganz oder fast ganz überdecken, dann giebt man noch einmal 5 Minuten lang ein starkes Feuer, um die Schlacken recht dünnflüssig zu machen. Der Process der Verschlackung erfordert in der Regel eine halbe, höchstens eine ganze Stunde.

Man nimmt jetzt die Proben mittelst einer geeigneten etwa drei Fuss langen Zange (Fig. 138) aus der Muffel und giesst Metall und Schlacke in den mit Röthel oder Kreide ausgestrichenen Einguss eines angewärmten Ausgiessbleches von Eisen oder Kupfer *).

Fig. 138. Fig. 139.



Die erhaltene Bleilegirung muss einen einzigen Regulus darstellen und sich leicht von der Schlacke trennen. Man hämmert den Regulus so, dass man ihn leicht mit der etwa drei Fuss langen Zange (Fig. 139) fassen und später so auf die Capelle setzen kann, dass er keine hervorstehenden Ecken zeigt.

Bei der beschriebenen Operation wird anfänglich das Erz geröstet und Bleiglätte erzeugt, welche letztere die Schwefelmetalle zerlegt, indem sie den Schwefel zu schwefeliger Säure oxydirt und die Metalle abscheidet; ausserdem löst das gebildete Bleioxyd die anwesenden Erden und fremden Oxyde und führt sie in die Schlacke über.

*) Es ist dies ein Blech mit halbkugelförmigen Vertiefungen von 3 bis 6 Cm. Durchmesser.

Bestimmung des Silbers in dem silberhaltigen Bleiregulus.

Die Bestimmung des Silbers in dem Regulus kann auf nassem und auf trockenem Wege geschehen. In chemischen Laboratorien, in welchen man nicht immer passende Muffelöfen hat, zieht man häufig den nassen Weg vor, während in metallurgischen Laboratorien der trockene Weg der allein betretene ist.

1. *Methoden auf nassem Wege.*

a. Man löst den aufs beste gereinigten Regulus in chlorfreier mässig verdünnter Salpetersäure, verdünnt die Lösung stark und versetzt sie dann mit etwas sehr verdünnter Salzsäure oder auch mit einer Chlorbleilösung. Man stellt die trübe gewordene Flüssigkeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat, filtrirt es ab, wäscht es aufs Beste mit siedendem Wasser aus und bestimmt es schliesslich nach §. 115. 1. Resultate befriedigend (Anal. Belege No. 99).

b. Man behandelt die salpetersaure Lösung des Regulus nach der Pisani'schen Methode, §. 163. 11. (139). Man beachte wohl, dass die Schwefelsäure oder das schwefelsaure Kali oder Natron, welches man zum Ausfällen des Bleies anwendet, ganz frei von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen sei.

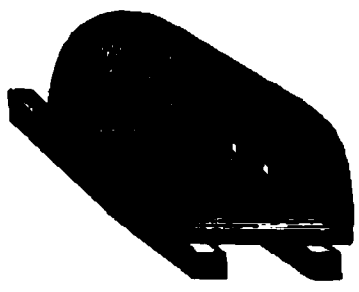
2. *Methode auf trockenem Wege* (Abtreiben auf der Capelle, Cupelliren *).

Man bedarf zu dieser Operation kleiner, aus Knochenasche gepresster Capellen oder Cupellen (Fig. 140), welche gegenwärtig leicht käuflich zu beziehen sind. Obgleich 1 Gewichtstheil Capellenmasse das Oxyd von 2 Gewichtstheilen Blei einzusaugen vermag, so rechnet man doch in der Regel nur darauf, dass sie das Oxyd von 1 Th. Blei aufzunehmen hat; somit darf der Regulus nicht viel schwerer sein als die Capelle.

Fig. 140

Sobald die Muffel (Fig. 141) bis auf den halben Boden weissglüht, ist sie zum Abtreiben geeignet. Man setzt dann die leeren Capellen ein, und schiebt sie allmählich nach hinten, bis sie hellrothglühend geworden sind; denn es ist erforderlich, dass die Bleilegirung rasch zum Schmelzen kommt, weil sonst kleine Bleitheilchen leicht am oberen Capellenrande hängen bleiben. Ist der Ofen sehr heiss, so kommen die Proben bald ins Treiben, sonst legt man in die Muffelöffnung glühende Kohlen, um sie rascher ins Treiben zu bringen. Sobald die Oberfläche des Bleies in Bewegung gekommen ist (treibt), schliesst man die Züge des Ofens und lässt in der Oeffnung der Muffel nur eine

Fig. 141.



*) Ich entnehme die Beschreibung dieser interessanten und wichtigen Operation dem oben angeführten Bodemann-Kerl'schen Werke.

kleine Kohle liegen. Es gilt jetzt, die Proben richtig und bei möglichst niedriger Temperatur zu treiben, denn treibt man zu heiss, so nimmt die Capelle mit der Glätte etwas Silber auf. Eben so sehr muss aber auch eine zu niedrige Temperatur vermieden werden, bei welcher das Blei zu treiben aufhört (Erfrieren der Probe). Bringt man eine erstarrte Probe auch später wieder ins Treiben, so sind doch ihre Resultate nicht zuverlässig.

Ist das Blei im richtigen Treiben, so erhebt sich der von der Probe aufsteigende Bleirauch langsam schlängelnd bis in die Mitte der Muffel, und am Rande der röthlichbraun glühenden Capelle bildet sich ein Ring von kleinen undeutlichen Bleioxydkrystallen (Federglätte). Verschwindet der Bleirauch gleich über den Capellen, glühen diese hellroth und entsteht keine Federglätte, so geht es zu heiss. Steigt der Bleirauch bis oben an's Muffelgewölbe und erscheint der Rand der Capelle dunkelbraun, so geht's zu kalt und die Probe erfriert leicht.

Gegen das Ende des Treibens muss die Temperatur wieder erhöht werden, weil das Metallkorn um so strengflüssiger wird, je mehr der Silbergehalt in ihm zunimmt, auch die letzten Bleitheile nur bei etwas erhöhter Temperatur vollständig in Glätte übergehen und von der Capelle eingesogen werden. Man darf aber die Hitze nicht zu früh steigern und sie nur nach und nach wieder erhöhen, jedoch nie so stark, dass der Rand von Federglätte wieder zum Flusse kommt. Endlich verschwinden die letzten netzförmigen Glättereste von der Metalloberfläche, das Regenbogenfarbenspiel hört zugleich damit auf, das Silberkorn wird in seiner Reinheit sichtbar, die Probe blickt. Man lässt sie langsam erstarren, um das Spratzen des Silbers, welches durch das heftige Entweichen des vom geschmolzenen Silber absorbirten Sauerstoffs bedingt ist, zu vermeiden.

Das Silberkorn muss auf der Oberfläche vollkommen glänzend sein, halbkugelförmig bis rund und silberweiss erscheinen, sich mit einer geeigneten kleinen Zange leicht von der Capelle ablösen lassen, sich auch da, wo es auf dieser aufsass, nach dem Abbürsten rein und silberweiss, wenn auch nicht glänzend, zeigen. Körner, welche durch Risse oder Vertiefungen in der Capelle entstandene Anhängsel haben, sind zu verwerfen, da die letzteren bleihaltig sind. Nach geschehener Reinigung wird das Silberkorn gewogen. — War das zugesetzte Blei nicht absolut frei von Silber, so muss eine Correction angebracht werden, indem man den Silbergehalt des Bleies bestimmt und in Rechnung bringt.

Nach dem Wägen kann man das Silberkorn auf einen Goldgehalt prüfen und diesen wenn möglich nach §. 164. B. (144) bestimmen.

Ein kleiner Silberverlust findet beim Cupelliren immer statt. Aus den Versuchen von Burbidge Hambly*) ergiebt sich, dass derselbe

*) Chem. Gazette 1856. p. 185. — Chem. Centralblatt 1857. S. 509.

mit dem Verhältnisse wächst, in welchem das Blei zum Silber steht; bei 1 Silber : 1 Blei betrug derselbe, auf 1000 Thle. Silber berechnet, 5,5, bei 1 Silber : 15 Blei, 16,2, bei 1 Silber : 35 Blei, 18,8.

14. Analyse der Zinkerze.

§. 244.

A. Galmei und Kieselzinkerz.

Ersterer besteht aus kohlensaurem Zinkoxyd, welches gewöhnlich grössere oder kleinere Beimengungen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure enthält; letzteres aus kieselsaurem Zinkoxyd, welchem Silicate von Bleioxyd, Zinnoxyd, Manganoxydul, Eisenoxyd etc. beigemengt sein können.

Das Erz wird fein gepulvert und bei 100° C. getrocknet.

a. Man behandelt eine Probe nach §. 140. II. a., d. h. man scheidet die Kieselsäure auf gewöhnliche Art ab. Da sie meist Sand oder unzersetzte Gangart beigemischt enthält, so ist sie davon durch kochende Lösung von kohlensaurem Natron zu trennen (§. 235. b.).

b. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser sorgt man, dass auf 10 Thle. von jener etwa 25 Thle. Wasser kommen (Seite 423).

c. Die so erhaltene Lösung fällt man mit Schwefelwasserstoff und trennt etwa gefällte Metalle nach den Methoden des 5. Abschnittes. Gilt es, den höchsten Grad von Genauigkeit zu erreichen, so ist vorerst — um jede Spur von Zink aus dem Schwefelwasserstoffniederschlage zu entfernen — nochmaliges Lösen des Niederschlages und zweite Fällung durch Schwefelwasserstoff erforderlich (Seite 423).

d. Das Filtrat neutralisirt man mit Ammon, fällt mit Schwefelammonium, behandelt den Niederschlag genau nach §. 108. b., wägt das erhaltene, Eisen- und Manganoxyd enthaltende Zinkoxyd, bestimmt darauf in einer abgewogenen Probe das Mangan volumetrisch, §. 161. 13. d. (93), endlich in der hierbei erhaltenen Lösung das Eisenoxyd, nach Reduction mit Zink, mit Chamäleonlösung (§. 113. 2). Die Quantität des Zinkoxyds ergiebt sich aus der Differenz.

e. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, kocht eine Zeit lang, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und bestimmt Kalk und Magnesia nach §. 154. 4 (30).

f. Man glüht eine besondere Probe in der Kugelröhre des Seite 64 beschriebenen Apparates. Die Gewichtsabnahme der Kugelröhre giebt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser allein, die Differenz die Kohlensäure an. — Sollte ein bedeutenderer Gehalt an Eisenoxydul diese indirekte Methode der Kohlensäurebestimmung ungenau machen, so wendet man eine der in §. 139. II. e. beschriebenen Methoden an.

B. Zinkblende.

Dieselbe besteht aus Schwefelzink, dem häufig andere Schwefelmetalle beigemengt sind, namentlich die des Bleies, Cadmiums, Kupfers, Eisens, Mangans. Ausserdem hat man bei der Analyse auf die eingemengte Gangart Rücksicht zu nehmen.

Die Blende wird sehr fein zerrieben und bei 100° C. getrocknet.

a. Enthält dieselbe kein Blei, so bestimmt man darin den Schwefel nach §. 148. II. 1 oder, und zwar gewöhnlich, nach §. 148. II. 2. a. α oder β., enthält sie Blei, so verfährt man zweckmässig nach §. 148. II. 2. b (Seite 364).

b. Die Bestimmung der Metalle nimmt man am besten in einer zweiten Portion vor. Bei Abwesenheit von Blei löst man dieselbe in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure und verfährt mit der Lösung wie in §. 244. A., — bei Anwesenheit von Blei ist folgende Methode bequem und genau. Man erhitzt mit rauchender Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft zur Syrupdicke und verdünnt mit dem 5- oder 6fachen Volumen starken Alkohols. Nach einigen Stunden filtrirt man das Chlorblei sammt der ungelöst gebliebenen Gangart auf einem gewogenen Filter ab, wäscht es mit Alkohol aus, trocknet, wägt, behandelt mit siedendem Wasser, bis alles Chlorblei gelöst ist, wägt den gebliebenen Rückstand wieder und findet aus der Differenz das Chlorblei. Das Filtrat befreit man durch Abdestilliren oder Verdunsten von Alkohol und verfährt sodann mit der salzsauren Lösung nach §. 244. A.

Maassanalytische Methoden der Zinkbestimmung.

§. 245.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinkes sind verschiedene Methoden in Vorschlag gekommen, welche ihren Zweck theils hinlänglich gut aber nicht auf eine sehr einfache Weise, theils rasch aber nicht sehr genau erreichen lassen. Sie finden weniger bei genauen Analysen als bei technischen Untersuchungen Anwendung. Einige setzen voraus, dass man das Zink als Zinkoxydammoniak, andere, dass man es als essigsaures Zinkoxyd in Lösung bringt. Ich lasse den Titrirmethoden die Darstellung der Zinklösungen vorangehen.

a. Darstellung einer ammoniakalischen Zinklösung.

Man behandle das Zinkerz zunächst in der Wärme mit Königswasser, bis alles Lösliche gelöst ist, und scheide, sofern kieselsaures Zinkoxyd zugegen ist, die Kieselsäure durch Abdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure ab. Man versetze die saure Lösung, ohne sie vorher abzufiltriren, mit Ammon, bis die freie Säure abgestumpft ist, dann mit einem hinlänglichen Ueberschuss einer Mischung

von 3 Thln. wässrigem Ammon mit 1 Thl. kohlensaurer Ammonlösung. Man erwärme in einer Porzellanschale längere Zeit gelinde, filtrire und wasche den Niederschlag mit ammonhaltigem Wasser aus. Enthält das Zinkerz Mangan, so setze man zu der sauren Zinklösung Natronlauge, bis die freie Säure eben abgestumpft ist, dann unterchlorigsaures Natron, um das Mangan zu fällen, endlich erwärme man mit einem Ueberschuss von reinem und kohlensaurem Ammon und verfahre wie zuvor angegeben. Schon in dieser Darstellung der ammoniakalischen Zinklösung liegt jedoch ein kleiner Fehler, indem — namentlich bei grösserem Eisengehalt — der Niederschlag nicht frei von Zinkoxyd ist *).

b. Darstellung einer essigsauren Zinkoxydlösung.

Man behandelt das Erz zunächst mit Königswasser wie in a., verdampft den grössten Theil der freien Säure, neutralisirt fast mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus, dem man ein wenig essigsaures Natron zugesetzt hat. Die Lösung ist eisenfrei, sie enthält alles Zink, aber — sofern dies vorhanden war — auch alles Mangan (§. 160. 8.).

1. Methode von H. Schwarz **).

Man erwärmt die ammoniakalische Zinklösung gelinde und versetzt mit Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss. Sobald sich der Niederschlag von Schwefelzink abgesetzt hat, filtrirt man. Man nehme ein faltiges, ziemlich grosses Filter von leicht durchlassendem Filtrirpapier, feuchte es mit kochendem Wasser an und erwärme die zu filtrirende Flüssigkeit, um die sonst lange dauernde Operation zu beschleunigen. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser, dem man etwas Ammon zufügt, ausgewaschen, bis die zuletzt ablaufenden Tropfen eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge nicht mehr schwärzen.

Man bringe jetzt das Filter mit dem Niederschlag in ein Becherglas, setze eine verdünnte Lösung von schwach angesäuertem Eisenchlorid hinzu, bedecke mit einer gut schliessenden Glasplatte, lasse 10 Minuten stehen und erwärme alsdann gelinde. Es entweicht so keine nennenswerthe Spur von Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink zerlegt sich vielmehr mit dem Eisenchlorid vollständig in Chlorzink, Eisenchlorür

* Ueber die directe Behandlung der gerösteten Zinkerze mit einer Mischung von kohlensaurem und reinem Ammon vergl. E. Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. 51. 257.). Bei dieser Behandlung löst sich das an Kohlensäure gebunden gewesene Zinkoxyd, während das an Kieselsäure gebundene grossentheils ungelöst bleibt.

**) Dessen Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge p. 29. (Braunschweig.) Vergleiche auch v. Gellhorn (Chem. Centralbl. 1853. 291), welcher viele Untersuchungen nach der Schwarz'schen Methode ausgeführt hat.

und Schwefel: $Fe_2Cl_3 + ZnS = ZnCl + S + 2FeCl$. Man füge jetzt Schwefelsäure zu und erwärme, bis sich der Schwefel zusammengeballt hat. Man filtrire ab, wasche das Filter aus und bestimme schliesslich das in der Lösung als Chlorür enthaltene Eisen mit Chamäleonlösung (§. 112. 2). 2 Aeq. des so gefundenen Eisens entsprechen 1 Aeq. Zink. Ist die Menge des Schwefelzinks nicht sehr gross, so kann man auch das Filter durchstossen und das Schwefelzink in einen Kolben abspritzen, in welchem sich bereits die Eisenchloridlösung befindet. Resultate gut.

2. Methode von Schaffner*).

Zur Ausführung derselben bedarf man einer Schwefelnatriumlösung von bekanntem Wirkungswerthe. Man stellt letzteren fest mit Hülfe einer Zinklösung, welche man bereitet, indem man 4 Grm. reines Zink in Salzsäure löst und die Lösung bis zu einem Liter verdünnt. 50 CC. dieser Flüssigkeit enthalten 0,2 Grm. Zink.

Man bringe 50 CC. in einen Kolben von etwa 600 CC. Gehalt an dem man da eine Marke angebracht hat, bis wohin er 300 CC. fasst, füge eine Mischung von 3 Th. wässerigem Ammon und 1 Th. kohlensaurer Ammonlösung zu, so dass der Niederschlag sich im Ueberschuss derselben löst, giesse Wasser zu bis zur Marke, mische und tröpfle dann 4 Tropfen einer ziemlich concentrirten Lösung von Eisenchlorid ein. Es bilden sich dicke Flocken von Eisenoxydhydrat, welche sich am Boden des Kolbens ansammeln. In die so vorbereitete Flüssigkeit lässt man aus einer Quetschhahnbürette Schwefelnatriumlösung langsam und allmählich einfliessen, während man die Flüssigkeit im Kolben umschwenkt, ohne sie zu schütteln, denn es gilt die Eisenoxydhydratflocken grösstentheils am Boden zu erhalten. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von Schwefelzink, und auch die lokal mit dem Schwefelnatrium zusammengekommenen leichteren Eisenoxydhydratflöckchen färben sich allmählich schwarz, wodurch das Schwefelzink einen Stich ins Graue erhält. Die am Boden befindlichen dicken Eisenoxydhydratflocken sind aber noch immer gelb, ein Zeichen, dass Schwefelnatrium noch nicht vorwaltet. Sollten in dieser Periode keine dichteren gelben Flocken mehr am Boden sichtbar sein, so setze man nochmals 2 Tropfen Eisenchloridlösung zu. Man lässt jetzt langsam mehr Schwefelnatriumlösung zutröpfeln, beobachtet zuletzt erst nach einiger Zeit, weil die Wirkung des Schwefelnatriums auf das Eisenoxydhydrat nicht momentan vor sich geht, und beendigt den Versuch, sobald endlich auch die unten am Boden befindlichen Eisenoxydhydratflocken schwarz geworden sind, als Zeichen, dass alles Zink ausgefällt und ein gewisser Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden ist. Man notirt jetzt den Stand der Schwefelnatriumlösung. Filtrirt man eine Probe der Flüssigkeit ab, und versetzt dieselbe mit etwas Zinklösung, so tritt eine schwache

*) Journ. f. prakt. Chem. 73. 410.

weisse Trübung ein, welche den Ueberschuss des Schwefelnatriums einigermaassen beurtheilen lässt. — Man entleere den Kolben, giesse etwas von der ammoniakalischen Mischung ein, dann Wasser bis zur Marke, tröpfle 4, beziehungsweise 6 Tropfen Eisenchlorid und dann unter Umschwenken Schwefelnatriumlösung zu, bis die gelben Flocken schwarz geworden sind. Die hierzu verbrauchte Schwefelnatriumlösung ziehe man von der zuvor verbrauchten ab; die Differenz bezeichnet die zur Ausfällung von 0,2 Grm. Zink erforderliche Menge. Man wiederhole den Versuch mehrmals und nehme von den erhaltenen Resultaten, welche trotz aller Vorsicht nicht ganz gut übereinstimmen (vergl. analyt. Belege Nr. 100), das Mittel. Die titrirte Schwefelnatriumlösung hält sich in gut verschlossenen Flaschen, geschützt gegen Sonne und Wärme, ziemlich gut, doch lasse man jeder Versuchsreihe, sofern dieselbe nach längerem Zwischenraume ausgeführt wird, eine neue Titrirung vorangehen.

Man nehme jetzt von der ammoniakalischen Lösung des Zinkerzes soviel, dass darin eine von 0,2 Grm. nicht zuweit abweichende Zinkmenge enthalten ist, verdünne sie in dem zuvor besprochenen Kolben bis zur Marke, versetze mit Eisenchlorid und behandle mit Schwefelnatriumlösung genau nach Angabe. Da man den Wirkungswerth der Schwefelnatriumlösung kennt, so ergiebt sich der Zinkgehalt der untersuchten Flüssigkeit durch eine einfache Rechnung.

Die Resultate sind, wenn auch nicht sehr genau, doch für industrielle Zwecke brauchbar, sofern man bei annähernd gleicher Verdünnung, überhaupt unter ähnlichen äusseren Umständen operirt; ändern sich dagegen die letzteren stark, so werden die Resultate sehr ungenau.

Die Barreswil'sche*) Modification des Schaffner'schen Verfahrens, nach welcher man sich statt der Eisenoxydhydratflocken kleiner Stückchen verglühten Porzellans bedient, die mit Eisenchloridlösung getränkt wurden, gab mir weniger übereinstimmende Resultate. Auch ein Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen kann ich nicht empfehlen; es entweicht alsdann stets etwas Schwefelammonium.

Scheut man eine kleine Mühe nicht, so lässt sich der Punkt, bei dem das Schwefelzink ausgefällt ist und das Schwefelnatrium anfängt vorzuwalten, genauer treffen, als es bei Anwendung des Eisenoxydhydrates möglich ist. Man befeuchte zu dem Ende ein Stück weisses Filtrirpapier mit Bleizuckerlösung, lege es auf eine Fliesspapierunterlage, tröpfle etwas kohlensaures Ammon darauf, so dass sich auf dem mässig feuchten Papier ein dünner Ueberzug von kohlensaurem Bleioxyd bildet, lasse den Ueberschuss der Feuchtigkeit von der Unterlage einsaugen und breite sodann das Bleipapier auf einen Porzellanteller aus. Sobald man glaubt, dass das Zink bald ausgefällt sein könne, legt man ein Stückchen Filtrirpapier auf das Bleipapier und bringt mit einem stumpfen Glasstab unter

*) Journ. de pharm. 1857. 431. — Polyt. Centralbl. 1858. 285.

mässigem Aufdrücken einen Tropfen auf ersteres. So lange das Schwefelnatrium noch nicht vorwaltet, bildet sich auf dem Bleipapier kein brauner Fleck; sobald es aber in kleinem Ueberschuss vorhanden ist, tritt er auf. — Mir erscheint ein solches Bleipapier noch empfindlicher als das von Carl Mohr *) zu dem gleichen Zwecke vorgeschlagene mit Nitroprussidnatriumlösung getränkte Papier, welches übrigens auch sehr brauchbar ist. Die Resultate, welche man mit Hülfe dieser Modificationen erhält, sind genauer als die mit dem ursprünglich Schaffner'schen Verfahren zu erhaltenden. Die Ausführung erfordert aber etwas mehr Zeit. Auf möglichst gleiche Concentrationsverhältnisse ist auch bei den abgeänderten Methoden zu achten **).

3. Methode von Carl Mohr (a. a. O.).

Dieses sinnreiche Verfahren beruht auf folgenden Reactionen:

I. Versetzt man eine durch Essigsäure saure Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd mit Ferridcyankalium im Ueberschuss, so fällt alles Zink nieder in Gestalt eines rothgelben Niederschlages von Ferridcyanzink. $(Cy_6 Fe_2)\ 3\,Zn$.

II. Setzt man alsdann Jodkaliumlösung im Ueberschuss zu, so setzen sich 2 Aeq. Ferridcyanzink mit 2 Aeq. Jodkalium um, es entstehen 3 Aeq. Ferrocyanzink, 2 Aeq. essigsaures Kali, 1 Aeq. Ferrocyanwasserstoffsäure und 2 Aeq. freies Jod: $2\,[(Cy_6 Fe_2)\ 3\,Zn] + 2\,K\,I + 2(\bar{A}, H\,O) = 3\,[(Cy_3 Fe), 2\,Zn] + 2\,KO, \bar{A} + (Cy_3 Fe), 2\,H + 2\,I$.

III. Somit entspricht 1 Aeq. frei werdenden Jods 3 Aeq. Zink.

IV. Findet die Einwirkung des Jodkaliums auf Ferridcyanzink in neutraler Lösung Statt, so wirkt das frei gewordene Jod auf das dann vorhandene Ferrocyankalium und bildet etwas Ferridcyankalium; folglich kann alsdann das noch frei vorhandene Jod kein genaues Maass abgeben für das vorhandene Zink. Findet dagegen, wie oben angegeben, die Reaction in saurer essigsaurer Lösung Statt, so kann man sich, wie es oben geschehen, denken, dass essigsaures Kali und freie Ferrocyanwasserstoffsäure auftreten, auf welche letztere das Jod so gut wie nicht wirkt. Aus diesem Grunde stellt alsdann in der That das frei gewordene Jod ein ziemlich genaues Maass dar für das vorhandene Zink.

Man verfahre somit also:

Die nach obiger Angabe bereitete saure essigsaure Zinklösung versetzt man mit Ferridcyankalium in geringem Ueberschuss, bis eine Probe

---

*) Dingler's polyt. Journ. 148. 115.

**) C. Mohr (a. a. O.) schlägt vor, bei Anwesenheit von Mangan der ammoniakalischen Zinklösung weinsteinsaures Alkali zuzufügen. Ist auch letzteres geeignet, die Ausfällung des Schwefelmangans aus einer reinen ammoniakalischen Manganoxydullösung zu verhüten, so kann ich das genannte Verfahren doch nicht empfehlen, indem aus einer manganhaltigen ammoniakalischen Zinklösung, auch bei Gegenwart von viel weinsaurem Alkali, bei Zusatz von Schwefelnatrium Schwefelmangan enthaltendes Schwefelzink niederfällt.

der klar abgesetzten Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalz einen blauen Niederschlag giebt. Man fügt jetzt Jodkalium in genügender Menge zu. Es bildet sich in Folge des frei gewordenen Jods eine braune Lösung, in welcher der weisse Niederschlag von Ferrocyanzink suspendirt ist.

Man bestimmt nunmehr das freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 3.) und bringt für je 1 Aeq. 3 Aeq. Zink in Rechnung. — Die Resultate, welche C. Mohr erhielt, sind sehr befriedigend. Ganz ähnliche wurden auch in meinem Laboratorium erhalten. Die Methode ist nur anwendbar, wenn Zink das einzige Schwermetall in der essigsauren Lösung ist, namentlich darf dieselbe kein Mangan enthalten.

15. Analyse des Roheisens.

§. 246.

Das Roheisen, eines der wichtigsten Producte der Hütten-Industrie, enthält eine ganze Reihe von Elementen, welche dem Eisen in grösserer oder kleinerer Menge beigemengt oder damit verbunden sind. Kennt man auch den Einfluss, welchen die verschiedenen Beimengungen auf die Beschaffenheit des Roheisens ausüben, noch nicht völlig genau, so ist doch die Thatsache, dass sie darauf bedeutend influiren, ausser allem Zweifel.

Die Analyse des Gusseisens ist eine der schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie. Folgende Körper sind es, auf welche Rücksicht genommen werden muss:

Eisen, Kohlenstoff, mit dem Eisen verbundener, Kohlenstoff als Graphit, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Chrom, Titan, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Vanadium.

In der Regel werden nur die gesperrt gedruckten Elemente quantitativ bestimmt.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs.

a. *Gesammter Kohlenstoff.*

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs empfehlen sich namentlich zwei. Bei der einen, welche von Berzelius herrührt, wird das Eisen durch Kupferchloridlösung aufgelöst, der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt und als solche gewogen; — bei der anderen wird das Eisenpulver geradezu nach der Methode der Elementaranalyse organischer Körper behandelt.

α. Methode von Berzelius (etwas modificirt). Man übergiesst etwa 5 Grm. des mässig zerkleinerten Roheisens mit einer concentrirten, möglichst säurefreien Kupferchloridlösung und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sobald das Ungelöste aus einer zerdrückbaren Masse von Kupfer und aus-

geschiedenem Kohlenstoff etc. besteht, setzt man Salzsäure, nöthigenfalls auch noch Kupferchlorid zu und digerirt, bis alles Kupfer zu Kupferchlorür gelöst ist. Man filtrirt durch eine Röhre, wie sie Fig. 142 darstellt.

Fig. 142.

Der verengte Theil ist mit Platinschwamm oder ausgeglühtem Asbest lose verstopft. Nach gutem Auswaschen trocknet man scharf und behandelt den ganzen Inhalt des Rohres entweder nach §. 177 oder nach §. 179. Nach Entleerung der Filtrirröhre spült man sie mit etwas chromsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd aus. Beabsichtigt man im Sauerstoffstrom in einem Schiffchen zu verbrennen, um den Verbrennungsrückstand beurtheilen zu können, so spült man mit Quecksilberoxyd nach.

β. Soll der Kohlenstoff im Roheisen unmittelbar verbrannt werden, so muss man letzteres zuvor aufs feinste pulvern. Es geschieht dies bei harten Sorten durch Zerschlagen auf dem Amboss, Zerstossen im Stahlmörser (Seite 44, Fig. 21) und Sieben durch ein Blechsiebchen mit ganz feinen Löchern: bei weichen Sorten durch Feilen mit einer sehr gut gehärteten Feile. Lässt sich ein Roheisen auf eine oder die andere Art nicht ganz fein pulvern, so ist die Methode *β.* nicht anwendbar.

Regnault, welcher die directe Verbrennung des kohlehaltigen Eisens zuerst anwandte, und Bromeis*) wenden zum Verbrennen ein Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit chlorsaurem Kali an, — Kudernatsch**), welcher dabei geringe Chlorentwickelung wahrnahm, zieht reines Kupferoxyd vor. H. Rose empfiehlt Mengen mit Kupferoxyd und Glühen im Sauerstoffstrom (§. 179. a.), — Wöhler wendet die Methode §. 179. b. (Verbrennen des im Schiffchen liegenden Roheisens im Sauerstoffstrom) an, — Mayer empfiehlt die Anwendung des mit saurem chromsaurem Kali gemengten chromsauren Bleioxyds (§. 177.). Obgleich die Wasserbestimmung wegfällt, bringe man zur Aufnahme etwaiger Feuchtigkeit doch ein Chlorcalciumrohr zwischen das Verbrennungsrohr und den Kaliapparat.

b. *Bestimmung des Graphits.*

Man behandelt eine neue Portion Roheisen mit mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme, bis keine Gasentwickelung mehr wahrnehmbar ist, filtrirt die Lösung wie in a. *α.*, wäscht das Ungelöste erst mit kochendem Wasser, dann mit Kalilauge, mit Alkohol und zuletzt mit Aether aus (Max Buchner***), trocknet und verbrennt wie in a. *α.* nach §. 177 oder 179. Ein directes Wägen ist weniger zu empfehlen, da dem Graphit meist Silicium beigemengt ist. — Zieht man den in b.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 242.
**) Journ. f. prakt. Chem. 40. 499.
***) Journ. f. prakt. Chem. 72. 364.

erhaltenen Graphit von dem nach a. bestimmten Gesammtkohlenstoff ab, so ergiebt sich der gebundene Kohlenstoff.

2. Man behandle 50 Grm. des gröblich zerkleinerten Roheisens mit einer Mischung von 1 Thl. reiner und starker Salpetersäure und 2 Thln. reiner und starker Salzsäure *), bis alles Lösliche gelöst ist.

Man verdünne mit Wasser und filtrire durch ein gewogenes Filter in einen Literkolben. Der Rückstand wird gut ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und in einem verstopften Röhrchen einstweilen aufbewahrt, die Lösung bringt man auf 1000 CC. und mischt sie gleichmässig.

a. Untersuchung der Lösung.

α. Man erhitzt 200 CC., entsprechend 10 Grm. Roheisen, mit saurem schwefligsauren Natron, bis das Eisenoxyd reducirt ist, erwärmt, bis die Flüssigkeit nicht mehr oder kaum mehr nach schwefliger Säure riecht, leitet Schwefelwasserstoff ein, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und trennt darin die etwa vorhandenen Metalle (Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer) nach den Methoden des fünften Abschnittes. — Das längere Zeit gekochte, schwefelwasserstofffreie Filtrat versetzt man mit etwas Eisenchlorid, dann mit kohlensaurem Natron, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, endlich mit kohlensaurem Baryt. Man verstopft den Kolben, lässt den Niederschlag, der eine röthlichweisse Farbe haben muss, absitzen und filtrirt ihn nach 12 Stunden ab. Er enthält die Kieselsäure und Phosphorsäure, welche in der Königswasserlösung enthalten sind, verbunden mit Eisenoxyd. Man löst ihn in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure durch Verdampfen zur Trockne ab und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon (Seite 289). Die Phosphorsäure ist in der Analyse als Phosphor aufzuführen, die Kieselsäure kann theils aus Silicium entstanden, theils als solche in Form von Schlacke vorhanden gewesen sein. Man prüfe sie auf einen Gehalt an Titansäure (siehe β).

β. Man sättige 200 CC. der Königswasserlösung fast mit kohlensaurem Natron, füge essigsaures Natron zu und koche etc. (§. 161. 2.).

aa. Der Niederschlag, welcher wohl gewaschen und getrocknet worden ist, wird geglüht, dann in Wasserstoff reducirt (§. 160. 3. a.) und durch ganz verdünnte Salpetersäure das Eisen ausgezogen. Der Rückstand wird geglüht und gewogen, er besteht hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde und vielleicht Titansäure. Man wägt ihn zunächst, entfernt alsdann am besten zuerst die Kieselsäure durch Abdampfen mit Flusssäure, schmelzt mit saurem schwefelsauren Kali, löst in Wasser, versucht die Titansäure durch andauerndes Kochen zu fällen (§. 107.) und schlägt endlich die Thonerde mit Ammon oder Schwefelammonium

*) Um die Säuren auf Schwefelsäure zu prüfen, verdampfe man sie fast, nehme den Rückstand mit Wasser auf und prüfe mit Chlorbaryum.

nieder. Da der Thonerdeniederschlag Phosphorsäure enthalten kann, so behandelt man ihn, ohne ihn zuvor zu wägen, nach Seite 297. β. und setzt beim Schmelzen mit Kieselsäure und kohlensaurem Natron eine Spur chlorsaures Kali zu. Wäre Chromoxyd bei der Thonerde gewesen, so erhielte man Chromsäure neben der Phosphorsäure in Lösung. — Die salpetersaure Lösung des Eisens wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, ein angemessener Theil gekocht und das Eisen als Oxyd durch Ammon gefällt.

bb. Die Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoff, fügt Ammon zu bis alkalisch, dann noch etwas gelbes Schwefelammonium und lässt im verschlossenen Kolben 12 Stunden stehen. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe nach den Methoden des fünften Abschnittes weiter zu behandeln. Er enthält in der Regel Mangan, zuweilen Kobalt, Nickel und Zink. In dem Filtrat hat man ebenfalls nach den Methoden des fünften Abschnittes Kalk und Magnesia zu scheiden, sofern solche vorhanden.

γ. Man fälle aus 200 CC. nach Zusatz von Chlorwasser alles Fällbare durch Ammon und etwas kohlensaures Ammon, filtrire, verdampfe zur Trockne, glühe den Rückstand gelinde, um das Chlorammonium zu verjagen und trenne alsdann die Magnesia von etwa anwesendem Kali und Natron nach §. 153. 4. a. δ (18).

δ. Man verdampfe 200 CC. zur Syrupconsistenz, verdünne stark mit Wasser, füge Chlorbaryum zu und lasse 24 Stunden stehen. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ist aufs Beste auszuwaschen, ehe er getrocknet und gewogen wird. Sollte der Niederschlag durch Auswaschen nicht ganz rein zu erhalten sein, so bestimmt man darin die Schwefelsäure nach §. 132. II. b. α.

b. Untersuchung des in Königswasser unlöslichen Rückstandes.

Man unterwerfe zunächst einen Theil einer sorgfältigen qualitativen Analyse, indem man ihn mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron schmelzt, die Masse mit Wasser auskocht und Rückstand wie Lösung untersucht. Graphit und Kohle verbrennen hierbei, die Kieselsäure geht in die alkalische Lösung über; neben dieser könnte vielleicht auch noch etwas Phosphorsäure, Schwefelsäure, Arsensäure und Chromsäure zugegen sein, da Arseneisen, Phosphoreisen, Chromeisen etc. etwas schwierig von den Säuren zersetzt werden. In der Regel wird jedoch nur die Kieselsäure quantitativ (nach §. 140. II. a.) zu bestimmen sein.

Zuweilen enthält der Rückstand etwas Titansäure. Man findet sie am sichersten, wenn man zunächst Kohle und Graphit verbrennt, dann die Kieselsäure durch Behandeln mit Fluorwasserstoff verflüchtigt, endlich den Rückstand mit saurem schwefelsauren Kali schmelzt, mit kaltem Wasser behandelt und die klare Lösung andauernd kocht (§. 107.).

3. Sollte ein Eisen ausnahmsweise Vanadin enthalten, so kann man die Methode anwenden, welche Sefström für diesen Fall empfiehlt *).

4. Bei der Zusammenstellung der Analyse werden die Elemente als solche aufgeführt. Enthält jedoch das Roheisen eingemengte Schlacke, so darf diess in Betreff der Schlackenbestandtheile, also namentlich des Siliciums, nicht geschehen. Die Frage, in welchem Zustande das gefundene Silicium im Roheisen enthalten ist, bietet bedeutende Schwierigkeiten. Man hat sich bei ihrer Beantwortung zu erinnern, dass das Silicium a. als krystallisirtes Silicium, ähnlich dem Graphit, — b. als Silicium-Eisen, c. als Kieselsäure in Schlacke vorhanden sein kann. Meines Erachtens dürfte folgendes Verfahren am besten zum Ziele führen. Man behandelt das Roheisen mit säurefreiem Kupferchlorid, bis alles Eisen gelöst ist und wäscht den Rückstand aus. In die Lösung kann ein Theil der aus Siliciumeisen entstandenen Kieselsäure übergegangen sein. Er ist nach §. 140. II. a. leicht zu bestimmen. — Den Rückstand digerirt man, um das gefällte Kupfer zu lösen, mit säurefreiem Eisenchlorid bei Luftabschluss und wäscht das Ungelöste wiederum aus. Es enthält eine humusartige Materie, bei grauem Gusseisen Graphit; ferner vielleicht krystallisirtes Silicium, Schlacke, Siliciumoxyd und daraus entstandenes Kieselsäurehydrat, Kohleneisen, Phosphor- und Arsenikeisen, Chrom- und Vanadineisen, Molybdän etc. (Wöhler). Man filtrirt ab, trocknet bei 100° C., wägt und unterwirft einen Theil einer genauen qualitativen Analyse. Zur Bestimmung des Siliciums in seinen verschiedenen Formen des Vorkommens kann man also verfahren. Man behandelt zunächst einen Theil des Rückstandes kurze Zeit mit nicht zu starker Kalilauge. Es löst sich Siliciumoxyd und Kieselsäurehydrat; sie sind aus der Lösung als Kieselsäure abzuscheiden. — Den ausgewaschenen Rückstand glüht man bei Luftzutritt, um den Graphit und die Kohle zu verbrennen, und erhitzt das Unverbrennliche, in welchem wir Schlacke und krystallisirtes Silicium annehmen, im trockenen luftfreien Chlorstrom, wobei sich das Silicium als Chlorsilicium verflüchtigt. — Die Kieselsäure der Schlacke ergiebt sich aus der Differenz. Man zieht sie, sammt den dazu gehörigen Basen (Thonerde, Kalk etc.), sofern sich solche durch Analyse der mit dem Roheisen erhaltenen Schlacke ermitteln lassen, von den Bestandtheilen des eigentlichen Roheisens ab.

*) Poggend. Annal. 21. 47. — Rose's Handbuch d. anal. Chem. II. 764.

Anhang zu II.

Bestimmung des Traubenzuckers und Fruchtzuckers, des Rohrzuckers, Milchzuckers, Stärkemehls und Dextrins.

Da die Bestimmung der in der Ueberschrift genannten Verbindungen bei der Analyse landwirthschaftlicher und technischer Producte, sowie bei der pharmaceutischer Präparate sehr häufig vorkommt, auch im Hinblick auf die Untersuchung diabetischen Harnes von Wichtigkeit ist, so gebe ich einige der besten von den hierzu dienenden Methoden in diesem Anhange.

Sieht man von den rein physikalischen Verfahrungsweisen ab, welche sich entweder auf das specifische Gewicht der Zuckerlösungen, oder auf ihr Verhalten zum polarisirten Lichte gründen *), so bieten sich zur Bestimmung des Traubenzuckers und somit auch zu der der übrigen Verbindungen, welche sich in Traubenzucker überführen lassen, hauptsächlich zwei Methoden dar. Nur diese letzteren sollen hier betrachtet werden.

A. Methoden, welche auf der Reduction von Kupferoxyd zu Kupferoxydul beruhen **).

§. 247.

Erhitzt man eine Lösung, welche Kupfervitriol, neutrales weinsaures Kali und Natronlauge im richtigen Verhältnisse enthält, für sich, selbst bis zum völligen Kochen, so bleibt sie unverändert; erwärmt man sie dagegen nach Zusatz von Traubenzucker, so scheidet sich Kupferoxydul aus. Die Menge des so reducirten Kupferoxyds entspricht der Menge des zugesetzten Traubenzuckers, und zwar reducirt 1 Aeq. des letzteren ($C_{12} H_{12} O_{12}$) = 180, 10 Aeq. Kupferoxyd = 396,8 (Fehling, C. Neubauer). Kennt man daher die Menge des reducirten Kupfers, so kennt man auch die des zugesetzten Traubenzuckers.

Auf dieses Princip lassen sich zwei Methoden gründen. Man kann nämlich entweder zu einer Kupferlösung von bekanntem Gehalte gerade so viel Traubenzuckerlösung setzen, als erforderlich ist, um alles Oxyd zu reduciren, oder man kann die Kupferlösung im Ueberschuss anwenden und das abgeschiedene Oxydul bestimmen. Die erstere Methode ist die am häufigsten angewandte; zu der anderen nimmt man seine Zuflucht, wenn dunkelgefärbte Flüssigkeiten ein genaues Beobachten der vollendeten Ausscheidung erschweren.

---

*) Von neueren Abhandlungen über die optische Methode erwähne ich Listing (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 93.), — und Pohl (Chem. Centralbl. 1857. 1.). Neue Tabellen über die Relation zwischen specifischem Gewicht und Zuckergehalt sind von Brix mitgetheilt worden (Chem. Centralbl. 1855. 267).

**) Vergl. Fehling, über die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkemehl mittelst Kupfervitriols, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. 72. S. 106, ferner Bd. 106. 75. und C. Neubauer, Archiv der Pharm. 2. Reihe, Bd. 72, S. 278.

Ich spreche zuerst von der Bestimmung des Traubenzuckers, sodann von der Art, wie man Rohrzucker, Stärkemehl etc. am besten in solchen überführt.

1. Bestimmung des Traubenzuckers, sofern derselbe in reiner oder fast reiner wässeriger Lösung enthalten ist.

Erste Methode.

Erfordernisse.

a. *Kupferlösung.* Man löst genau 34,632 Grm. reinen krystallisirten, durch Zerreiben und Pressen von anhängender Feuchtigkeit völlig befreiten Kupfervitriol in etwa 200 CC. Wasser. Man löst ferner in einem andern Gefässe 173 Grm. völlig reines krystallisirtes weinsteinsaures Natronkali in 480 CC. reiner Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gewicht. Nun giesst man die erste Lösung nach und nach zu der zweiten und verdünnt die tief blaue, klare Flüssigkeit genau auf 1000 CC. Je 10 CC. dieser Lösung enthalten 0,34632 Grm. Kupfervitriol und entsprechen genau 0,050 Grm. wasserfreiem Traubenzucker. — Die Lösung bewahre man an einem kühlen dunklen Orte in gut geschlossenen, ganz gefüllten Gefässen auf, denn durch Anziehen von Kohlensäure wird sie so verändert, dass sie beim Erhitzen für sich schon Kupferoxydul ausscheidet. Zusatz neuer Alkalilauge verhindert dies jedoch. Bevor man die Lösung gebraucht, erhitze man 10 CC. mit 40 CC. Wasser, beziehungsweise verdünnter Natronlauge, einige Minuten lang zum Kochen. Nur wenn sie hierbei unverändert bleibt und ganz und gar kein Oxydul ausscheidet, darf sie angewendet werden.

b. *Zuckerlösung.* Dieselbe muss so verdünnt werden, dass sie etwa $^1/_2$ bis höchstens 1 Proc. Zucker enthält. Fände man daher bei einem ersten Versuche, dass die Concentration noch zu gross ist, so verdünnt man die Lösung mit einer bestimmten Menge Wasser und wiederholt den Versuch.

Ausführung.

Man bringt genau 10 CC. der Kupferlösung in eine Porzellanschale, fügt 40 CC. Wasser, beziehungsweise ganz verdünnte Natronlauge, zu, erhitzt zum gelinden Sieden und lässt nun aus einer in $^1/_{10}$ CC. eingetheilten Bürette oder Pipette die Zuckerlösung langsam und portionenweise zufliessen. Die Flüssigkeit erscheint nach Zusatz der ersten Tropfen durch das in der blauen Lösung suspendirte Oxydulhydrat und Oxydul grünlichbraun; je mehr man zusetzt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab. Sobald der Niederschlag hochroth erscheint, nimmt man die Lampe weg, lässt den Niederschlag sich ein wenig setzen und neigt die Schale, wobei man leicht die geringste blaugrüne Färbung wahrnehmen kann. Will man ganz sicher gehen, so giesst man eine kleine Portion der klaren überste-

henden Flüssigkeit in ein Proberöhrchen, setzt einen Tropfen Zuckerlösung zu und erhitzt. Schon bei der leisesten Spur noch unzersetzten Kupfersalzes bildet sich ein zuerst wolkenartig erscheinender, gelblichrother Niederschlag. Ist noch ein solcher entstanden, so giebt man die Probe wieder zum Ganzen und fährt mit dem Zusatz der Zuckerlösung fort, bis die Reduction vollendet ist. In der verbrauchten Zuckerlösung sind 0,050 Grm. wasserfreier Traubenzucker enthalten.

Ist der Versuch beendigt, so prüft man, ob der Punkt der eben vollendeten Reduction auch in der That völlig genau getroffen ist, ob also in der Lösung weder Kupfer noch Zucker oder ein braunes Zersetzungsproduct des letzteren vorhanden ist. Man filtrirt zu dem Ende eine Probe der noch ganz heissen Flüssigkeit ab. War der Punkt richtig getroffen, so muss das Filtrat farblos, nicht bräunlich sein, und Proben desselben müssen unverändert bleiben, sowohl wenn man sie mit einem Tropfen Probekupferlösung erhitzt, als auch wenn man sie ansäuert und Ferrocyankalium oder Schwefelwasserstoff zufügt. Findet man, dass Kupferoxyd oder Zucker in wahrnehmbarem Ueberschuss vorhanden ist, so muss der Versuch wiederholt werden.

Die Resultate fallen übereinstimmend aus und sind ganz befriedigend. Man beachte, dass die Kupferlösung immer stark alkalisch bleiben muss. Ist die Zuckerlösung sauer, so muss daher der Kupferlösung jedenfalls noch Natronlauge zugefügt werden.

Zweite Methode.

Dieselbe erfordert die nämlichen Lösungen wie die erste. Man bringt 20 CC. der Kupferlösung und 80 CC. Wasser, beziehungsweise ganz verdünnte Natronlauge (oder auch eine grössere Menge der in gleicher Weise verdünnten Kupferlösung), in eine Porzellanschale, fügt eine abgemessene Menge der verdünnten Zuckerlösung zu, doch nicht so viel, dass alles Kupferoxyd reducirt werden könnte, und erhitzt etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Nach beendigter Reduction wäscht man das Kupferoxydul durch Decantation mit siedendem Wasser aus. Die abgegossenen Flüssigkeiten filtrirt man durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, bringt zuletzt auch den Niederschlag darauf, trocknet ihn bei 100° C. und wägt ihn. Statt dieser Bestimmung kann man auch die Schwarz'sche wählen (§. 119. 4. a.), oder das Oxydul bei Luftzutritt glühen und dann durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure völlig in Oxyd überführen.

100 Thle. wasserfreier Traubenzucker entsprechen 220,5 Kupferoxyd*),

*) Fehling (a. a. O.) erhielt bei den Resultaten, welche den höchsten Kupferoxydgehalt geliefert hatten, 219,4 Grm. Oxyd.

oder 198,2 Kupferoxydul *), oder 155,55 Eisen (welches aus dem Zustande des Chlorids in den des Chlorürs übergeführt worden ist).

Bei Anwendung dieser Methode darf man nicht vergessen, dass das ausgeschiedene Kupferoxydul in der überstehenden Flüssigkeit, sobald dieselbe erkaltet — unter Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs — sich allmählich wieder zu Oxyd löst. Man darf daher von der oben angegebenen Art des Auswaschens nicht abweichen.

2. Modificationen der angegebenen Verfahrungsweisen und Ueberführung von Rohrzucker, Stärkemehl etc. in Traubenzucker.

a. Die in 1. angegebenen Methoden können auf Trauben-, Apfel- etc. Saft ohne Weiteres angewendet werden, nachdem man diesen in geeignetem Maasse verdünnt hat. — Dasselbe gilt von diabetischem Harn. Die in den genannten Fruchtsäften und im Harn enthaltenen sonstigen Stoffe sind in der Regel ohne erheblichen Einfluss auf die Probekupferlösung. Ist jedoch ein solcher zu fürchten, so versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit in einem Messkolben mit Bleiessig, bis die fremden Substanzen ausgefällt sind, fügt Wasser zu bis zur Marke, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet die so gereinigte Flüssigkeit (Fehling).

b. Pflanzensäfte, welche dunkel gefärbt sind und sich daher zur directen Anwendung nicht eignen, kann man auch klären, indem man eine abgemessene Menge eben zum Kochen erhitzt, dann einige Tropfen Kalkmilch zusetzt, wodurch ein starker Niederschlag (von Albumin, Farbstoff, Kalksalzen etc.) zu entstehen pflegt. Man filtrirt durch Thierkohle, wäscht vollkommen aus und bringt das mit dem Waschwasser gemischte Filtrat auf ein bestimmtes Maass, meist auf das 10-, 15-, oder 20fache des ursprünglichen (Neubauer).

c. Rohrzucker, oder Rohrzucker enthaltende Pflanzensäfte (Zuckerrohr-, Runkelrüben-, Ahorn- etc. Saft) müssen zuvor in Traubenzucker enthaltende Flüssigkeiten übergeführt werden. Es geschieht diess durch andauerndes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. So bereitet man z. B. Runkelrübensaft vor, indem man 15 bis 20 CC. des nach b. geklärten Saftes mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ($1 SO_3, HO + 5$ Wasser,) 1 bis 2 Stunden lang (am besten im Dampfbade) unter Erneuerung des verdunstenden Wassers kocht, darauf die freie Säure durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron neutralisirt, das Ganze auf das 10fache oder 20fache Volumen des ursprünglichen verdünnt und dann zur Prüfung benutzt.

---

*) Neubauer (a. a. O.) fand bei Versuchen mit Stärkemehl, dass 0,05 desselben 0,112 Kupferoxydul entsprechen. Da 90 Stärkemehl 100 Traubenzucker liefern, so entsprechen 0,05 Stärkemehl 0,0555 Traubenzucker. Somit wurden für 100 des letzteren, statt 198,2, 201,62 Kupferoxydul wirklich erhalten.

100 Thle. Traubenzucker ($C_{12} H_{12} O_{12}$) entsprechen 95 Thln. Rohrzucker ($C_{12} H_{11} O_{11}$). 10 CC. der Kupferlösung werden also durch 0,0475 Grm. Rohrzucker zersetzt.

d. Ebenso wie Rohrzucker muss auch Stärkemehl oder Dextrin oder müssen Stärkemehl oder Dextrin enthaltende Substanzen behandelt werden, doch ist bei solchen längere Einwirkung erforderlich. Um z. B. ein Grm. Amylum in Traubenzucker überzuführen, verfährt man zweckmässig also. — Man schüttelt dasselbe mit etwa 10 Grm. kaltem Wasser, erhitzt unter Umschwenken bis zur erfolgten Kleisterbildung, fügt 12 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu, erwärmt, bis die Masse dünnflüssig geworden ist, und kocht alsdann entweder 6 bis 10 Stunden lang in einem schief im Sandbade liegenden Kölbchen unter häufigem Ersetzen des verdunsteten Wassers *), oder man erhitzt 24 bis 36 Stunden lang im Dampfbade. Nach geschehener Ueberführung (zu deren Erkennung die öfters vorgeschlagene Reaction mit Jodtinctur nicht hinlänglich zuverlässig ist) stumpft man die freie Säure durch ein Alkali ab, verdünnt auf 100 oder 200 CC. und prüft wie oben. — Will man sich auf untrügliche Art überzeugen, dass die Ueberführung des Stärkemehls in Traubenzucker auch wirklich beendigt ist, so nimmt man 20 CC. der Flüssigkeit, erhitzt sie aufs Neue drei Stunden lang mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, spült in eine Messröhre, verdünnt auf 40 CC. und prüft wiederum. Man muss jetzt genau doppelt so viel Lösung verbrauchen als beim ersten Versuch; verbraucht man weniger, so ist bei dem fortgesetzten Erhitzen noch Zucker gebildet worden **). 100 Th. Traubenzucker ($C_{12} H_{12} O_{12}$) entsprechen 90 Thln. Stärkemehl ($C_{12} H_{10} O_{10}$), oder 10 CC. der Probekupferlösung entsprechen 0,045 Grm. Stärkemehl.

e. Milchzucker reducirt die Probekupferlösung direct, aber in ganz anderem Verhältniss als Traubenzucker; denn während 1 Aeq. des letzteren 10 Aeq. Kupferoxyd reducirt, reducirt 1 Aeq. Milchzucker 7 bis 8 Aeq. Man muss daher Milchzucker durch einstündiges Kochen seiner Lösung mit etwas Schwefelsäure erst in Traubenzucker überführen, ehe man ihn der Kupferprobe unterwirft.

Zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch scheidet man in der Kochhitze das Casein durch etwas Essigsäure ab, klärt die colirten Molken mit ein wenig Eiweiss, filtrirt, kocht mit etwas Schwefelsäure, bringt durch Zusatz von Wasser auf das 10fache Volumen der Milch und prüft alsdann nach der obigen Angabe.

---

* Verschliesst man den Kolben mit einem Kork, der ein stumpfwinklig gebogenes Glasrohr trägt, das in einen aufwärts gerichteten Kühlapparat führt, so fliesst das verdunstete Wasser von selbst zurück.

**) Auch durch einige Stunden fortgesetzte Digestion des in Kleister verwandelten Stärkemehls mit einer abgemessenen Menge Malzaufguss bei etwa 60 bis 70° C. lässt sich dasselbe vollständig in Zucker überführen. Bestimmt man alsdann in einer gleichen Menge eben so lange erhitzten Malzaufgusses den darin schon vorhandenen Zucker, so ergiebt die Differenz den aus der Stärke entstandenen.

B. Methode, welche auf der Zersetzung des Zuckers durch geistige Gährung beruht*).

§. 248.

1. Eine zuckerhaltige Flüssigkeit, mit Ferment oder Hefe der geeigneten Temperatur ausgesetzt, unterliegt der geistigen Gährung. Aus den Elementen von 1 Aeq. wasserfreiem Traubenzucker bilden sich 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure ($C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_4H_6O_2) + 4CO_2$). Kennt man somit die Menge der auf diese Art erzeugten Kohlensäure, so lässt sich daraus die Quantität Zucker berechnen, welche zersetzt worden ist. 100 Thle. wasserfreier Traubenzucker liefern 51,11 Alkohol und 48,89 Kohlensäure. Dieser Schluss ist jedoch nicht völlig genau, da sich aus dem Zucker bei der Gährung noch andere Producte (Amylalkohol, Butylalkohol etc.) bilden. Es kann daher die Methode auf absolute Genauigkeit nicht Anspruch machen.

2. Um die bei der Gährung entweichende Kohlensäure zu bestimmen, bediene man sich eines Kolbens, der so eingerichtet ist wie *A* in Fig. 66 auf Seite 315. Den Kolben *B* ersetzt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, durch ein Uförmiges Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Die Menge der Schwefelsäure muss so bemessen werden, dass die Biegung des Rohres durch die Flüssigkeit eben noch abgesperrt ist. Den äusseren Schenkel des Uförmigen Rohres verschliesst man mit einem Kork, in den ein an beiden Seiten offenes, ganz enges Glasröhrchen eingepasst ist.

3. Von der zuckerhaltigen Flüssigkeit nimmt man eine solche Menge, dass darin etwa 2 bis 3 Grm. wasserfreier Zucker enthalten sind. Nimmt man viel mehr, so dauert die Gährung allzulange, nimmt man viel weniger, so wird die Bestimmung ungenau, weil dann die Quantität der zu wägenden Kohlensäure zu gering ist.

4. Was die Concentration der Flüssigkeit betrifft, so enthalte die Zuckerlösung auf 1 Zucker etwa 4 bis 5 Wasser, verdünntere Lösungen sind daher durch Abdampfen im Wasserbade zu concentriren.

5. Man bringt die Zuckerlösung in den Kolben, setzt einige Tropfen Weinsteinsäurelösung und eine verhältnissmässig bedeutende und gewogene Menge ausgewaschener Hefe zu, z. B. 20 Grm. frische oder eine entsprechende Menge Presshefe. (Da die Hefe für sich auch etwas Kohlensäure zu entwickeln pflegt, so kann man zu gleicher Zeit eine abgewogene grössere Menge derselben in einen ähnlichen Apparat bringen, um die aus derselben entbundene Kohlensäure bestimmen und für jene 20 Grm. in Abrechnung bringen zu können.)

---

*) Vergl. Krocker, über die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in vegetabilischen Nahrungsmitteln. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 58, S. 212.

6. Man tarirt oder wägt jetzt den Apparat genau und stellt ihn dann an einen Ort, an dem er ziemlich constant auf einer Temperatur von 25° C. erhalten wird. Die Gährung tritt bald ein, verläuft im Anfange rasch, verlangsamt sich aber später mehr und mehr. Wenn keine Gasblasen mehr durch die Schwefelsäure austreten (nach 4 bis 5 Tagen), ist der Versuch beendigt. Man erwärmt alsdann den Kolben durch Einstellen in heisses Wasser, nimmt ihn heraus, saugt mittelst eines Kautschukschlauches die noch im Apparat befindliche Kohlensäure aus, lässt erkalten und wägt wieder. Die Gewichtsabnahme ist gleich der entwichenen Kohlensäure; multiplicirt man deren Menge mit 2,045, so findet man die ihr entsprechende Menge Traubenzucker.

7. Sollen stärkemehlhaltige Substanzen auf diese Art untersucht werden, so führt man das Stärkemehl derselben nach der in §. 247. 2. *d.* angegebenen Weise in Traubenzucker über, dampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur syrupartigen Consistenz ab, bringt sie in das Kölbchen *A*, setzt, zur Entfernung der freien Schwefelsäure, eine sehr concentrirte Lösung von neutralem weinsauren Kali in der Menge zu, dass schwefelsaures und saures weinsteinsaures Kali entsteht (die Reaction auf Lackmus giebt hierbei einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt), und unterwirft alsdann der Gährung. Von Mehlarten wendet man etwa 3, von Kartoffeln 6 bis 8 Grm. an.

III. Analyse der Pflanzenaschen*).

§. 249.

Seitdem durch die Ergebnisse der Agriculturchemie der Satz festgestellt wurde, dass zur Entwickelung jeder Pflanze gewisse unorganische Bestandtheile erfordert werden, ist ein Streben rege geworden, die für die einzelnen Gewächse — namentlich die Culturpflanzen, und ferner die Unkräuter, weil diese Rückschlüsse auf die im Boden enthaltenen Bestandtheile gestatten — nothwendigen unorganischen Bestandtheile kennen zu lernen. — Diesen Zweck suchte man durch die Analyse der Asche zu erreichen, welche

*) Da die Analyse der Aschen thierischer Substanzen nicht so häufig vorgenommen zu werden pflegt, als die der Pflanzenaschen, indem sie fast nur Zwecken der Wissenschaft, weniger solchen der Praxis dient, habe ich die ausführliche Beschreibung derselben im Text weggelassen. Ich bemerke nur kurz, dass man zu ihrer Einäscherung und Analyse sich derselben Verfahrungsweisen bedienen kann, welche im Texte angegeben sind. — Die Substanzen, welche schmelzen, erhitzt man, nach H. Rose, erst in einer Platinschale unter Umrühren, bis sie ihren flüssigen Zustand verloren haben und die organische Materie der Hauptsache nach zerstört ist. Der grösstentheils verkohlte Rückstand wird dann in einen Platintiegel, oder auch jetzt ohne Nachtheil in einen Thontiegel gebracht und mit gut aufgelegtem Deckel bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt. Die so erhaltene Kohle verbrennt man mit Hülfe von Platinschwamm. — Auch die im Text beschriebene Strecker'sche Methode der Einäscherung unter Zusatz von Baryt eignet sich sehr gut für thierische Substanzen. — Ganz besonders gut gelingt aber die Einäscherung nach Slater (Chem. Gaz. 1855. 53), wenn man die Substanz mit reinem trockenen und fein pulverisirten Baryumhyperoxyd mischt und glüht. — Strecker macht in seiner Abhandlung (Annal. der Chem. und Pharm. 73. 370) darauf aufmerksam, dass die Asche thierischer Substanzen in manchen Fällen nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen enthält. Man zerstört dieselben am einfachsten, indem man die Aschen mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählich zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten zur Verwandlung der cyansauren Salze in kohlensaure. — Specielle Angaben über die Analyse der Asche thierischer Substanzen finden sich in der Abhandlung von F. Verdeil, über die Analyse der Asche des Blutes des Menschen und mehrerer Thiere (Annal. der Chem. und Pharm., 69. 89; — Pharmac. Centralbl. 1849, 198; — Liebig und Kopp, Jahresber. 1849, 598), sowie in der von Fr. Keller „über die Asche der Fleischbrühe und des Fleisches" (Annal. der Chem. und Pharm., 70. 91; — Pharm. Centralbl. 1849, 581; — Liebig und Kopp, Jahresbericht 1849, 599).

durch Verbrennen der ganzen Pflanzen, oder auch einzelner Theile derselben (z. B. der Samen) erhalten wurde. — Wenngleich es nun feststeht, dass auf diesem Wege völlig genaue Resultate nicht erhalten werden können, weil die Asche die Summe der in den Pflanzen enthaltenen unorganischen Bestandtheile nicht ganz richtig darstellt, so kennt man doch gegenwärtig, wenn man von einigen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen absieht*), noch kein besseres und keinesfalls ein für alle Pflanzenstoffe anwendbares und genügendes Mittel zur Erreichung des oben angeführten Zweckes. Es bleibt daher, wenigstens für die nächste Zukunft, die Analyse der Pflanzenaschen immer noch eine sehr beachtenswerthe Aufgabe, und aller Wahrscheinlichkeit nach wird sie es immer bleiben, da ihre Ergebnisse, wenn auch nicht den Anforderungen der Physiologie, so doch denen der Landwirthschaft dauernd genügen werden.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Aschen der Gewächse nur eine beschränkte Anzahl von Säuren und Basen enthalten, so lassen sich zu ihrer Analyse allgemein anwendbare Verfahrungsweisen aufstellen, von denen ich, weil sie manche Besonderheiten darbieten und häufig angewendet werden, die mittheilen will, welche mir die einfachsten und besten scheinen. Dass ich mich dabei nicht auf eine ausführliche Kritik der sehr zahlreichen und wesentlich von einander abweichenden in Vorschlag gekommenen Methoden einlassen kann, ergiebt sich aus dem Zwecke des Buches.

Die Stoffe, welche man allgemeiner verbreitet und in grösserer Menge in den Pflanzenaschen antrifft, sind folgende:

Basen:

Kali, Natron, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd; —

Säuren oder sie vertretende Körper:

Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor.

Ausserdem findet man zuweilen Thonerde (z. B. in der Asche der Lycopodien in relativ grosser Menge), Baryt, Fluor, Jod, Brom, Cyanmetalle und cyansaure Salze (nur in der Asche sehr stickstoffhaltiger Körper), Borsäure, Schwefelmetalle, häufig geringe Spuren von Kupferoxyd, zuweilen solche von Zinkoxyd und auch wohl von anderen Oxyden schwerer Metalle. Von den hier genannten Stoffen sind die meisten un-

*) Caillat giebt an, es sei ihm gelungen, krautartigen Gewächsen (Klee, Lucerne, Esparsette) durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure die unorganischen Bestandtheile so vollständig zu entziehen, dass die leicht verbrennliche rückständige Masse auf 10 Grm. angewendeten Vegetabils nur 18 bis 22 Milligramme aus Kieselsäure und Eisenoxyd bestehende Asche hinterlasse. Diese Behandlung liefere ausserdem eine grössere Menge von unorganischen Bestandtheilen, namentlich von Schwefelsäure, als mandurch Einäscherung der Pflanze gewinnen könne. Compt. rend. XXIX, 137. — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1849, 601.) — Rivot, Beudant und Daguin (Compt rend. 1853. 835; — Journ. f prakt. Chem. 61. 135) schlagen Behandlung mit Kalilauge und Einleiten von Chlor vor, um die organischen Materien zu zerstören.

zweifelhaft bereits Bestandtheile der unzerstörten Vegetabilien gewesen, manche dagegen können als solche vorhanden gewesen, aber auch erst durch die Einäscherung entstanden sein, und gewisse endlich verdanken nur dem genannten Zerstörungsprocess ihre Entstehung. So können die schwefelsauren und ausnahmsweise selbst die kohlensauren Salze der Asche schon Bestandtheile der Pflanze gewesen sein, sie können aber auch erst durch Zerstörung von Salzen mit organischen Säuren und durch Verbrennen des in jeder Pflanze enthaltenen unoxydirten Schwefels entstanden sein, — so entstehen die Schwefelmetalle durch Einwirkung der Kohle auf schwefelsaure Salze bei mangelndem Luftzutritt, die Cyanmetalle durch Erhitzung stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensauren Alkalien, die cyansauren Salze durch Oxydation der Cyanmetalle etc.

Die Mannigfaltigkeit dieser Bestandtheile und der Umstand, dass einige derselben in der Regel nur in sehr kleiner Menge zugegen sind, machen die Aufstellung allgemein passender Methoden zu einer nicht ganz leichten Aufgabe, zumal man Grund hat, darnach zu streben, dass die Methoden mit der nothwendigen Genauigkeit den Vortheil verbinden, einigermaassen schnell zum Ziele zu führen. —

Ich spreche im Folgenden erstens von der Bereitung der zur Analyse zu verwendenden Asche, zweitens von der Analyse der Pflanzenaschen, drittens von der Darstellung der Resultate und viertens von der Berechnung der gefundenen Aschenbestandtheile auf die Pflanzen oder Pflanzentheile, denen sie angehört haben.

I. Bereitung der Asche.

§. 250.

Bei der Bereitung einer Asche sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

1) die zu verbrennenden Pflanzen oder der zu verbrennende Pflanzentheil muss frei sein von allen anhängenden Verunreinigungen;

2) die Asche muss möglichst wenig unverbrannte Theile enthalten;

3) durch den Process des Einäscherns dürfen keine wesentlichen Bestandtheile verloren gehen.

Um die erste Bedingung zu erfüllen, hat man demnach die betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile sorgfältig auszusuchen und zu reinigen. Nicht immer gelingt es, anhängenden Sand oder Thon durch blosses Reiben und Bürsten zu entfernen; es ist dies namentlich bei kleinen Samenkörnern der Fall. — H. Rose giebt zu deren Reinigung folgende Vorschrift. Man übergiesst sie in einem Becherglase mit einer nicht zu grossen Menge destillirten Wassers, rührt einige Augenblicke mit einem Glasstabe gut um, bringt sie dann auf ein weitlöcheriges Sieb, das den feinen Sand durchlaufen lässt, die Samenkörner aber zurückhält. Diese

Operation wiederholt man einige Male, lässt aber dabei die Körner nie lange mit dem Wasser in Berührung, weil aus ihnen sonst auflösliche Salze könnten ausgezogen werden. Man bringt dann den Samen auf ein leinenes Tuch und reibt ihn zwischen demselben, wodurch auch der feine an den Körnern haftende Sand fortgenommen wird. Der so gereinigte Samen ist fast völlig frei von fremden Beimengungen. Man trocknet ihn, um ihn später einäschern zu können.

Zur Erfüllung der zweiten und dritten Bedingung hat man vornehmlich ins Auge zu fassen, dass die Einäscherung bei möglichst niederer Temperatur (dunkler Rothglühhitze) und bei einem weder zu starken noch zu schwachen Luftzutritt vor sich gehe; denn ist der letztere zu stark, so werden leicht Theile der Asche fortgerissen, ist er zu gering, so dauert die Einäscherung zu lange, auch finden leicht Reductionsprocesse statt, — glüht man zu stark, so schmelzen nicht allein die Chlormetalle und Phosphate der Alkalien und erschweren, indem sie die Kohle umhüllen, deren Verbrennung ausserordentlich, sondern es verflüchtigen sich auch leicht Chlormetalle, und selbst Phosphorsäure kann verloren gehen, indem, wie Erdmann zuerst gezeigt hat, saure Phosphate der Alkalien, mit Kohle geglüht, unter Reduction und Verflüchtigung eines Theiles des Phosphors in neutrale Salze übergehen. — Während man nun durch die Methode der Einäscherung und nöthigenfalls durch Vermischung der einzuäschernden Substanz mit Baryt oder Kalk jedem Verlust an Chlormetallen und Phosphorsäure vorbeugen kann, gelingt dies nicht in Betreff der Kohlensäure. Niemals wird man daher durch die Bestimmung der letzteren irgend einen sichern Rückschluss auf Bestandtheile des Vegetabils machen können, indem sich nicht einmal der Satz als richtig erwies, dass kohlensaure Salze in der Asche einer (kohlensaure Salze nicht enthaltenden) Pflanze auf das Vorhandensein organisch-saurer Salze in dieser schliessen lassen; denn wie leicht können kohlensaure Alkalien durch Einwirkung von salpetersauren auf Kohle entstehen, auch bilden sich, wie Strecker gezeigt hat, kohlensaure Alkalien, wenn dreibasisch phosphorsaure mit einem grossen Ueberschuss von Zucker, beziehungsweise dessen Kohle, geglüht werden, während gleichzeitig pyrophosphorsaure Alkalien entstehen. Erwägt man dieses Factum und berücksichtigt man, dass umgekehrt pyrophosphorsaure Alkalien, mit kohlensauren stark geglüht, in dreibasisch phosphorsaure übergehen, so ergiebt sich, dass das Auffinden dreibasischer oder zweibasischer phosphorsaurer Salze in einer Asche ebenfalls abhängig sein kann von der Art, nach welcher dieselbe bereitet worden ist. —

Am ungenauesten sind die Schlüsse, welche aus dem Schwefelsäuregehalt einer Asche gezogen werden können, selbst dann, wenn die Einäscherung unter Zusatz einer alkalischen Erde geschah. Die Pflanzen enthalten nämlich erstens Schwefelsäure in Form schwefelsaurer Salze, zweitens Schwefel in organischen Verbindungen, namentlich in den Eiweisskörpern. Aeschert man richtig ein, so wird man die ursprüng-

lich vorhandenen schwefelsauren Salze zwar vollständig erhalten, aber gewiss in vielen Fällen vermehrt durch solche, welche erst bei dem Processe der Einäscherung entstanden sind. Niemals aber lässt sich aus dem Schwefelsäuregehalt der Asche auch nur ein annähernder Schluss auf den Schwefelgehalt der Pflanze ziehen*).

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Methoden über, welche man zur Darstellung der Asche wählen kann.

1. Einäscherung in der Muffel.

Diese Art der Einäscherung, welche zuerst von Erdmann**), später von Strecker***) empfohlen worden und gegenwärtig in den meisten Laboratorien eingeführt ist, hat die früher übliche, wonach die Substanz in schiefliegenden hessischen Tiegeln verkohlt wurde, fast ganz verdrängt.

Die Muffeln, welche ich anwende, sind von der Masse der hessischen Tiegel, 28 Cm. tief, 11 Cm. breit, 6 Cm. hoch. Die Maassangaben beziehen sich auf die Dimensionen im Lichten. Die Muffeln befinden sich eingemauert in Oefen mit drehbarem Rost, haben kein Abzugsrohr und werden vorn durch einen mit Löchern versehenen Deckel lose verschlossen. Die so entstehende Luftcirculation genügt zu dem Verbrennen der verkohlten Substanz vollständig.

a. Man trocknet zunächst die einzuäschernde Substanz (etwa 100 Grm.) bei 100 oder 110° C. Saftige Wurzeln oder fleischige Früchte zerschneidet man zu dem Behufe und legt sie auf Glasplatten. Die getrocknete Substanz wägt man, bringt sie dann in einer flachen Platin- oder Porzellanschale (besser noch in einer flachen, gerade in die Muffel passenden Platin- oder Porzellankapsel) in die Muffel und erhitzt diese allmählich. Sobald keine brenzlichen Producte mehr entweichen, steigert man die Hitze ein wenig, aber nicht weiter als bis zu einer ganz gelinden, bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze. Bei dieser Temperatur, bei welcher weder Kochsalz noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt, verbrennt die Kohle unter schwacher Glüherscheinung, und es genügen 12 Stunden, um eine zur Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten. — Substanzen, welche sich zu dieser Art der Einäscherung nicht eignen, verkohlt man zuerst in einem grossen bedeckten Platin- oder auch hessischen Tiegel bei gelinder Rothgluth und verbrennt dann die verkohlte Masse in der Muffel. Umrühren der in der Einäscherung begriffenen Substanz ist in der Regel unzweckmässig, weil sie dadurch an Lockerheit verliert. Bei dieser Methode der Einäscherung verflüchtigt sich, nach Strecker, kein Kochsalz. —

*) Vergl. Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 136 und 154.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 54. 353.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 73. 366.

Nach beendigter Verbrennung wägt man die erhaltene Asche, zerreibt und mischt sie und bringt sie zunächst in ein gut schliessendes Pulverglas.

b. Hat man mit Vegetabilien zu thun, deren Asche reich an Alkalisalzen, namentlich Chormetallen und daher leicht schmelzbar ist, so ist es in der Regel vorzuziehen, die Substanz in einem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur zu verkohlen, sie dann mit Wasser zu behandeln, bis die löslichen Salze der Hauptsache nach ausgezogen sind, den Rückstand zu trocknen und dann in der Muffel einzuäschern. Nachdem man die Asche des unlöslichen Theiles gewogen, verdünnt man die Lösung in der Art, dass man ebenso viele zehntel, halbe oder ganze Cubikcentimeter hat, als Milligramme Asche des unlöslichen Theiles, und nimmt später bei der Analyse zu den abgewogenen Mengen der letzteren die entsprechende Anzahl Cubikcentimeter der Lösung hinzu. Ich habe diesen Weg mit entschiedenem Vortheil bei Analyse der Asche der Wucherblume einschlagen lassen *). Die Gesammtmenge der Asche erfährt man, indem ein abgemessener Theil der Lösung zur Trockne verdampft, gewogen, der Theil aufs Ganze berechnet und der Rückstand der Lösung dem Gewicht der Asche des unlöslichen Theiles zugezählt wird.

2. Einäscherung in der Schale, mit Hülfe künstlichen Luftzuges, nach F. Schulze **).

Man verkohlt die bei 100° C. getrocknete, gewogene organische Substanz im Tiegel bei gelinder Rothglühhitze, bringt die Kohle in eine flache Platinschale, legt über dieselbe ein Dreieck von Platindraht und stellt auf dieses einen gewöhnlichen Lampencylinder (oder auch einen hinlänglich weiten Retortenhals; den Cylinder kann man auch in einen Retortenhalter einspannen und ihn so über der Schale befestigen). Unter die Schale braucht man nur eine einfache Weingeistlampe zu stellen. Durch den verstärkten Luftzug, welchen der Cylinder veranlasst und welchen man dadurch reguliren kann, dass man einen längeren oder kürzeren anwendet und ihn niedriger oder höher stellt, gelingt die Einäscherung bei der angegebenen niederen Temperatur selbst bei Getreidekörnern auf überraschende Weise ***). Nach vollendeter Einäscherung wägt man die Asche und verfährt wie in 1.

3. Einäscherung mit künstlichem Luftzug, nach Hlasiwetz †).

Diese Methode erfordert ein einer Tabackspfeife nachgebildetes Gefäss von Silber, Platin oder Porzellan. Es ist für schwer verbrennliche

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 85.

**) Briefliche Mittheilung.

***) F. Schulze bedient sich dieses Mittels auch bei der gewöhnlichen Filtereinäscherung, indem er den Tiegel mit dem Filter in die Schale stellt.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 244.

Kohle cylindrisch, 7 Zoll lang, $1^1/_2$ Zoll weit, nach unten in eine Spitze ausgehend. Ein Siebboden von Platin mit 6 bis 8 kleinen Löchern verhindert, dass Kohle oder Asche herausfällt. Für leicht verbrennliche Kohlen giebt man dem Gefäss eine konische oder tiegelförmige Gestalt. Die Pfeife wird in den einen Tubus einer zweihalsigen Flasche luftdicht eingesetzt. Diese erste Woulf'sche Flasche ist nach üblicher Art mit einer zweiten und dritten und diese mit einem sehr grossen Aspirator (einem geräumigen Fasse) verbunden. Lässt man aus dem Hahn des letzteren Wasser ausfliessen, so dringt die Luft durch die Pfeife ein und streicht durch das Wasser, mit dem die 2. und 3. Flasche nicht ganz bis zur Hälfte gefüllt sind. Man verkohlt die gehörig zerkleinerte organische Substanz in einem Porzellantiegel mit aufgesetztem Deckel. Sobald die Gase aufhören zu brennen, wirft man die schwach glühende Kohle durch einen Trichteraufsatz in die Pfeife und lässt sofort Wasser in schwachem Strahl ausfliessen. Die Stellung des Hahns ist so zu reguliren, dass das Verglühen regelmässig, aber bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt. Von Zeit zu Zeit schürt man die Masse mit einem Platindraht zusammen. Man erhitzt die Asche schliesslich noch kurze Zeit in einer Platinschale, um die letzten Kohletheilchen zu verbrennen. In dem Wasser der Woulf'schen Flaschen finden sich Spuren feuerbeständiger Salze, namentlich Chlormetalle, ferner Kohlensäure und Ammoniak. Sind jene wägbar, so bestimmt man sie.

4. Einäscherung in der Muffel unter Zusatzt von Baryt, nach Strecker (a. a. O.).

Die organische Substanz wird bei 100° C. getrocknet und in einer Porzellan- oder Platinschale über der Lampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von reinem Barythydrat an, und verwendet hierzu soviel, dass die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichtes an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niederer Temperatur in der Muffel verbrannt. Die Asche schmilzt hierbei nicht; sie bleibt voluminös und locker, so dass eine vollständige Verbrennung der Kohle sich erreichen lässt. Der Rückstand muss noch einen ansehnlichen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt enthalten. Ist dies nicht der Fall, so muss man einen Verlust von Schwefel oder Phosphor befürchten und thut daher besser, eine neue Portion mit einem grösseren Zusatz von Baryt einzuäschern. Der eingeäscherte Rückstand wird nun fein gepulvert und innig gemischt.

5. Einäscherung mit Hülfe von Platinschwamm, nach H. Rose.

Man verkohlt zunächst etwa 100 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz im Platin- oder Thontiegel bei dunkler Rothglühhitze, reibt die verkohlte Masse im Porzellanmörser fein, mischt sie mit 20 bis 30 Grm. Platinschwamm aufs Innigste, bringt das Gemenge portionenweise in eine flache dünne Platinschale und erhitzt über der Lampe mit doppeltem Luftzuge. Nach kurzer Zeit, noch ehe der Inhalt ins Glühen gekommen ist, fängt jedes Kohlentheilchen an zu verglimmen, und die Oberfläche des schwarzen Gemenges überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleissiges, vorsichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch unverbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Verglimmen statt, sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört jedes sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe stärker erhitzt. Sind sämmtliche Portionen eingeäschert, so mischt man gleichförmig, trocknet scharf und wägt. Zieht man das Gewicht des zugesetzten Platins ab, so erhält man das der Asche.

II. Analyse der Asche.

§. 251.

Nachdem ich im Vorhergehenden die vorzüglichsten Methoden zur Darstellung von Pflanzenaschen mitgetheilt habe, mache ich hier zunächst darauf aufmerksam, dass in bei Weitem den meisten Fällen die Methoden 1 und 2, wenn dieselben richtig ausgeführt werden, namentlich wenn man in geeigneten Fällen die Methode 1. b. einschlägt, vollkommen genügen.

Ich habe diesen Satz vorausgeschickt, um es zu rechtfertigen, dass ich im Folgenden nur von der Analyse reiner (baryt- und platinfreier) Asche rede. Kommt man in den Fall, die Einäscherungsmethode 4 oder 5 anzuwenden, so bedarf es nur geringer, leicht sich ergebender Modificationen der sogleich zu beschreibenden Methoden.

Nach ihren hauptsächlichsten Bestandtheilen kann man die Aschen in folgende Abtheilungen bringen:

a. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien und kohlensauren alkalischen Erden. — Eine solche Asche liefern z. B. die Hölzer, die kräuterartigen Gewächse etc.

b. Aschen mit vorwaltenden phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden. — Hierher gehören fast alle Samenaschen.

c. Aschen mit vorwaltender Kieselsäure. — Eine solche geben die Halme der Gramineen, der Equisetaceen u. s. w.

Wenngleich es einleuchtend ist, dass diese Eintheilung nicht streng sein kann, und dass sich zahlreiche Uebergänge von einer Gruppe zur anderen finden werden, so muss sie doch beibehalten werden, wenn in die jetzt mitzutheilenden analytischen Methoden Klarheit kommen soll, denn der allgemeine Gang erleidet gewisse Modificationen, je nachdem eine Asche zur ersten, zweiten oder dritten Abtheilung gehört.

a. Qualitative Analyse.

Da man die Bestandtheile, welche die Aschen zu enthalten pflegen, bereits im Allgemeinen kennt, so wäre es überflüssig, von jeder Asche eine vollständige qualitative Analyse vorzunehmen. — Es sind nur einige wenige vorläufige Versuche, welche man zu machen hat, sowohl um über die Gegenwart oder Abwesenheit seltener vokommender Bestandtheile, als auch namentlich um darüber ins Klare zu kommen, zu welcher der oben angeführten Abtheilungen man die Asche zu rechnen hat. — Diese Versuche sind folgende:

1. Man prüfe, ob die Asche durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure vollkommen aufschliessbar sei. — Braust eine Asche beim Uebergiessen mit der Säure stark, so kann man von der Aufschliessbarkeit im Voraus überzeugt sein. — In der Regel sind es nur die an Kieselsäure reichen Aschen der Halme der Gräser etc., welche nicht vollständig aufgeschlossen werden.

2. Versetzt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach Abscheidung der Kieselerde und nach Entfernung des grössten Theiles der freien Säure, mit essigsaurem Alkali, oder neutralisirt man sie mit Ammon und setzt alsdann freie Essigsäure hinzu, so scheidet sich fast bei allen Aschen ein gelblichweisser, gallertartiger Niederschlag — phosphorsaures Eisenoxyd — ab. Es ist nun nothwendig zu wissen, ob ausser der in diesem Niederschlage befindlichen Phosphorsäure noch eine weitere Menge in der Asche enthalten ist. Um diese Frage zu entscheiden, filtrirt man den nach angegebener Art erhaltenen Niederschlag ab, und setzt zum Filtrat Ammon im Ueberschuss. — Entsteht hierdurch kein Niederschlag, oder ist ein sich abscheidender roth, besteht er also aus Eisenoxydhydrat, so enthält die Asche keine weitere Phosphorsäure, — entsteht aber ein weisser Niederschlag (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaures Bittererde-Ammon), so ist es gewiss, dass die Asche mehr Phosphorsäure enthält, als das darin enthaltene Eisenoxyd zu binden vermag, und dass die Asche somit zur zweiten Abtheilung zu rechnen ist.

3. Man prüft auf Mangan, indem man ein Theilchen der Asche

mit Soda mengt und auf Platinblech der äusseren Löthrohrflamme aussetzt, vergl. meine Anleit. zur qualit. Anal.

4. Man prüft auf Thonerde, Baryt, Jod, Brom, Fluor und die übrigen der zuweilen in sehr geringer Menge vorkommenden, oben genannten Substanzen, sofern man ein Interesse hat, Spuren derselben nachzuweisen (vergl. meine Anleit. zur qualit. Analyse).

b. Quantitative Analyse.

I. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, in welchen alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden gedacht werden kann.

§. 252.

Sämmtliche Bestandtheile bestimmt man in 2 verschiedenen Portionen der Asche, welche wir A und B nennen wollen.

In B bestimmt man die Kohlensäure *) und das Chlor,
„ A „ „ alle übrigen Bestandtheile.

A.

1. Bestimmung der Kieselerde, der Kohle und des Sandes.

Man übergiesst 4 bis 5 Grm. der Asche in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure. Ist die Asche reich an kohlensauren Salzen, so bedeckt man die Schale mit einem umgekehrten Trichter, in dessen Rohr man einen kleinen Trichter einhängt. Durch letzteren setzt man die Säure zu. Auf diese Art kann jedem Verlust durch Verspritzen vorgebeugt werden. Sobald die Kohlensäure entwichen ist, spritzt man die Trichter in die Schale ab. — Man erhitzt jetzt gelinde, bis man ausser den leicht zu erkennenden kohligen und sandigen Theilen (welche fast niemals ganz fehlen) keine unaufgeschlossene Asche mehr bemerkt und verdampft im Wasserbad, zuletzt unter Umrühren und Zertheilung aller Klümpchen, zur Trockne.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit einer gehörigen Menge Wasser zum anfangenden Kochen und filtrirt die saure

*) Die Bestimmung derselben, wenn auch an und für sich ohne grosse Bedeutung (s. oben), ist nothwendig, um die Analyse zu vervollständigen und so eine gewisse Controle für deren Richtigkeit zu erlangen.

Flüssigkeit durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter aus starkem Papier.

Auf dem Filter bleibt die Kieselerde, gemengt mit Kohle und Sand, wenn diese zugegen sind. — Man trocknet es nach vollkommenem Auswaschen sorgfältig und bringt die darin enthaltenen Substanzen in eine Platinschale, ohne das Filter dabei zu beschädigen. (Wenn das Pulver vollkommen trocken war, so gelingt dies sehr gut, und an dem Papier bleibt meistens nur soviel hängen, dass dasselbe von der Kohle gefärbt erscheint.) — Das Pulver erhält man eine halbe Stunde lang mit reiner (kieselsäurefreier) verdünnter Natronlauge (oder auch mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron) im Sieden, wobei sich nach und nach alle Kieselsäure auflöst, ohne dass etwa zugegener Sand oder Kohle angegriffen werden. Man filtrirt nun durch das nämliche Filter, wäscht das Ungelöste gut aus und trocknet es mit dem Filtrum bei 100° C., bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Es wird, nach Abzug des Gewichts des Filters, als Kohle und Sand in Rechnung gebracht.

Das mit Salzsäure übersättigte Filtrat giebt, nach §. 140. II. a. behandelt, die Quantität der Kieselsäure.

2. Bestimmung aller übrigen Bestandtheile, ausgenommen Chlor und Kohlensäure.

Die von der Kieselerde, der Kohle und dem Sand abfiltrirte salzsaure Lösung sammt dem Waschwasser theilt man nach vorhergegangener inniger Mischung dem Volum oder Gewichte nach in drei, oder zweckmässiger in vier Theile, damit man, wenn eine Bestimmung misslingt, den letzten Theil zur Wiederholung derselben benutzen kann. — Am einfachsten geschieht die Theilung, indem man die Flüssigkeit in einen 200 CC. fassenden Messkolben filtrirt, denselben mit Hülfe des Waschwassers und zuletzt mit reinem Wasser bis an den Theilstrich anfüllt, schüttelt und nun mittelst einer Pipette dreimal je 50 CC. abmisst. Wir wollen die drei Portionen a., b. und c. nennen. In a. bestimmt man das phosphorsaure Eisenoxyd, etwa vorhandenes freies Eisenoxyd und die alkalischen Erden, ferner das Mangan, sofern welches zugegen, — in b. die Schwefelsäure, in c. die Alkalien.

a. *Bestimmung des phosphorsauren Eisenoxyds etc. und der alkalischen Erden.*

Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr verschwindet, fügt nun essigsaures Ammon und soviel freie Essigsäure hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. — Der bleibende gelblichweisse Niederschlag, der sich bei gelindem Er-

wärmen am besten abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd. wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, geglüht, gewogen und als Fe_2O_3. P (vergl. S. 159) in Rechnung gebracht *).

Das Filtrat sättigt man mit Ammon und bestimmt darin Kali Magnesia nach §. 154. 4. a (30).

Entsteht jedoch durch Zusatz des Ammons ein Niederschlag Eisenoxydhydrat, so muss dieses erst abfiltrirt und bestimmt werden — und ist eine bestimmbare Menge Mangan allein oder neben Eisen zugegen, so hat man die mit Ammon gesättigte Flüssigkeit erst mit Schwefelammonium zu fällen, ehe man zur Bestimmung der alkalischen Erden schreitet. — Ist der Niederschlag des Schwefelmangans rein, so verfährt man damit nach §. 109. c., — ist er eisenhaltig, nach §. 160.

b. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Man fällt die Flüssigkeit b. mit Chlorbaryum und bestimmt den Niederschlag nach §. 132. 1.

c. *Bestimmung der Alkalien.*

Man versetzt die Flüssigkeit c. mit soviel Chlorbaryum, als zur Ausfällung der aus b. bekannten Schwefelsäure eben ausreicht, verdampft im Wasserbade den grössten Theil der freien Säure, fügt reine Kalkmilch in geringem Ueberschuss zu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und filtrirt. Man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, alle Phosphorsäure, alles Eisenoxyd und die Bittererde. Den Niederschlag wäscht man so lange aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser Silbersolution nicht mehr trübt, fällt aus dem Filtrat den Kalküberschuss durch mit Ammon versetztes kohlensaures Ammon, lässt absitzen, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht, fällt nochmals und wenn nöthig auch noch ein drittes Mal mit Ammon und kohlensaurem Ammon (bis die Lösung des gelinde geglühten Rückstandes durch die genannten Reagentien nicht mehr getrübt wird), verdampft, glüht gelinde, wägt die als Chlormetalle zurückbleibenden Alkalien und trennt, wenn Natron neben Kali zugegen ist, beide nach §. 152.

NB. Ist die Menge der Asche gering, so kann man die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit auch nur in zwei Portionen theilen und Schwefelsäure und Alkalien in einer bestimmen. Man fällt alsdann zunächst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum unter Vermeidung irgend bedeutenden Ueberschusses, dann verfährt man nach c.

---

*) Sollte der Niederschlag phosphorsaure Thonerde enthalten, oder seine Zusammensetzung irgend zweifelhaft sein, so ist er nach dem Wägen nach §. 135 näher zu untersuchen.

B. Bestimmung der Kohlensäure und des Chlors.

Man behandelt eine zweite Portion der Asche zur Bestimmung der Kohlensäure nach Seite 316. bb. Den Inhalt des Kölbchens filtrirt man und fällt das Chlor mit Silberlösung nach §. 141. I. a.

NB. Sollte man sehr wenig Asche haben, so lassen sich alle Bestandtheile auch in einer Portion bestimmen. Man ermittelt dann erst die Kohlensäure wie in B., filtrirt durch ein gewogenes Filter, bestimmt im Filtrat das Chlor, fällt den Silberüberschuss mit Salzsäure, vereinigt das Filtrat mit dem Inhalt des ersten Filters, indem man das Filter auf einer Glasplatte ausbreitet und den Inhalt abspritzt, und verfährt im Uebrigen wie in A. Kohle, Sand und Kieselsäure werden später wieder auf dem abgespritzten und mittlerweile getrockneten Filter gesammelt.

II. Durch Salzsäure aufschliessbare Aschen, in welchen ausser der an Eisenoxyd gebundenen Phosphorsäure noch weitere vorhanden ist.

§. 253.

Man nimmt zwei Portionen der Asche: eine grössere *A* und eine kleinere *B*. In *B* bestimmt man Kohlensäure und Chlor wie in §. 252, — in *A* alle übrigen Bestandtheile. Sollte man sehr wenig Asche haben, so bestimmt man alle Bestandtheile in einer Portion, siehe §. 252 am Ende.

A behandelt man mit Salzsäure und scheidet Kieselsäure, Kohle und Sand ab wie in §. 252. Die salzsaure Lösung bringt man auf 150 CC. und theilt sie in zwei Theile *a* zu 50 CC. und *b* zu 100 CC.

In *a* bestimmt man zunächst die Schwefelsäure, indem man Chlorbaryum in möglichst geringem Ueberschusse zusetzt, sodann fügt man Eisenchloridlösung zu, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, entfernt durch Abdampfen im Wasserbade den grössten Theil der freien Säure, verdünnt und versetzt die erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Baryt in richtigem Ueberschusse (der Niederschlag muss hell röthlichbraun sein). Nach einigen Stunden filtrirt man ab, entfernt aus dem Filtrate Kalk und Baryt durch kohlensaures und etwas oxalsaures Ammon, scheidet die Magnesia (sammt den letzten Spuren von Baryt) mit Oxalsäure nach §. 153, 4. δ (18) ab, bestimmt die Alkalien als Chlormetalle und trennt sie erforderlichen Falles nach §. 152. — Enthält die Lösung eine bestimmbare Menge Mangan, so fällt man dies — nach Abscheidung der Phosphorsäure — zunächst durch Schwefelammonium.

b versetzt man mit Ammon im geringen Ueberschuss, dann mit Es-

sigsäure, bis sich die erst niedergefallenen phosphorsauren alkalischen Erden wieder gelöst haben. Das phosphorsaure Eisenoxyd, welches ungelöst bleibt, wird abfiltrirt und wie in §. 252. 2. *a.* behandelt. Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile *α* und *β* und bestimmt im einen (*α*) die Phosphorsäure und zwar am bequemsten als phosphorsaures Uranoxyd nach §. 134. c., im andern (*β*) Kalk und Magnesia nach §. 154. 4. b. (31). — Enthält die Asche eine bestimmbare Menge Mangan, so muss dies aus der Portion *β* entfernt werden, in welcher man Kalk und Magnesia bestimmen will, weil es sonst theils mit jenem, theils mit dieser niederfallen würde. Man behandelt daher die durch Essigsäure saure Flüssigkeit *β* (welche noch essigsaures Alkali enthält) zunächst mit Chlor, während man sie auf 50 bis 60° C. erhitzt, S. 398 (58. *β*.).

Von der grossen Mannigfaltigkeit der Methoden, welche hier sonst noch eingeschlagen werden können, sei für die Behandlung der Flüssigkeit *b* nur noch folgende erwähnt. Nach Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds fällt man aus der essigsauren Lösung zunächst den Kalk durch oxalsaures Ammon (§. 103. 2. b. *β*.). Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen die Magnesia durch Zusatz von Ammon und phosphorsaurem Natron, im anderen die Phosphorsäure durch Zusatz von Ammon und mit Salmiak versetzter schwefelsaurer Magnesialösung.

Bei Anwesenheit einer bestimmbaren Menge Mangans ist diese Methode weniger zu empfehlen. Ist die Phosphorsäure in Form zweibasischer Salze zugegen gewesen, so geht man am sichersten, wenn man die zu ihrer Ermittelung bestimmte Flüssigkeit, sei es, dass man mit Uran- oder mit Magnesialösung fällen will, zuletzt im Platintiegel, verdampft und den Rückstand mit kohlensaurem Natron schmelzt, ehe man die Bestimmung vornimmt.

III. Durch Salzsäure nicht aufschliessbare Aschen.

§. 254.

Kohlensäure findet man in solchen Aschen selten, sollte sich welche finden, so wird sie nach §. 252 bestimmt. Letzteres gilt auch von Chlor. Was die Bestimmung der übrigen Bestandtheile betrifft, so muss derselben eine Aufschliessung vorhergehen. Es kann solche auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

1. Man kann nämlich entweder, wie Will und ich es zuerst vorgeschlagen, die Asche mit reiner Natronlauge in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne verdampfen. (Hierdurch werden erfahrungsmässig die kieselsauren Verbindungen der Asche vollständig aufgeschlossen, nicht aber, oder nur höchst wenig, etwa beigemengter Sand. — Die Hitze darf zuletzt nicht so weit gesteigert werden, dass die Masse schmilzt.) — Man übergiesst den Rückstand alsdann mit verdünnter Salzsäure, dampft ein,

behandelt wieder mit Salzsäure und verfährt mit dem unlöslichen Rückstande (Kieselerde, Kohle und Sand) wie oben in §. 252. A. 1., mit der Lösung wie oben in §. 252. A. 2, beziehungsweise §. 253. A. Dass in letzterer die Alkalien nicht bestimmt werden können, sondern dass dieselben in einer besonderen Portion der Asche, nachdem man solche durch Schmelzen mit Barythydrat oder durch Aufschliessen mit Fluorwasserstoff zersetzt hat, geschehen muss, ergiebt sich von selbst.

2. Way und Ogston*) mischen die Asche mit dem gleichen Gewichte salpetersauren Baryts und tragen sie portionenweise in einen grossen Platintiegel ein. Hierdurch wird die Asche durch Salzsäure leicht zersetzbar und, wenn sie kohlehaltig war, völlig weiss. Die Kieselsäure wird wie in §. 252. A. 1. abgeschieden und der dabei etwa vorhandene und erforderlichenfalls zu bestimmende schwefelsaure Baryt in Rechnung gebracht. Von der salzsauren Lösung verwenden sie eine Portion zur Bestimmung der Alkalien (Verfahren wie in §. 252. A. 2. c.), den Rest fällen sie mit wenig überschüssiger Schwefelsäure aus (aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts berechnen sie, da die Quantität des angewandten salpetersauren Baryts bekannt war, die Menge des ihm etwa anhängenden schwefelsauren Kalkes), theilen das Filtrat in zwei Theile und bestimmen im einen phosphorsaures Eisenoxyd, Kalk und Magnesia (§. 253), im andern die Phosphorsäure nach §. 134, d. β.

C. Darstellung der Resultate.

§. 255.

Das Streben, die Aschen der Pflanzen im Interesse der Pflanzenphysiologie und Agricultur zu analysiren, gehört, wenn man von vereinzelten früheren Arbeiten absieht, der neueren und neuesten Zeit an. Die Fragen, welche durch die Analysen beantwortet werden sollen, sind der Hauptsache nach folgende:

1. Haben die Pflanzen gewisse Bestandtheile in gewisser Menge absolut nöthig? — und wenn dem so ist, welche?
2. Können manche dieser Bestandtheile durch andere vertreten werden?

Man sieht leicht ein, dass diese Fragen nur durch eine ausserordentlich grosse Anzahl von Analysen mit völliger Sicherheit beantwortet werden können, und dass daher Viele berufen sind, zu ihrer Lösung beizutragen.

Unter diesen Umständen ist es von der grössten Wichtigkeit, dass die sämmtlichen Resultate auf übereinstimmende Weise dargestellt werden, so dass sie mit Leichtigkeit und ohne Umrechnung vergleichbar sind.

---

*) *Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, VIII, part.* 1. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1849. 600.

Da wir die Art, wie die Basen und Säuren in den Pflanzen verbunden gewesen sind, aus der Asche doch nicht mit Sicherheit ersehen können, und da die Aschen, wie bereits erwähnt, in Bezug auf die Basicität der Phosphate etc. je nach der Stärke des Glühens verschieden ausfallen, so ist es ohne allen Zweifel am räthlichsten, die gefundenen Gewichtsprocente der Basen und Säuren isolirt aufzuführen. Nur in Bezug auf das Chlor ist zu erinnern, dass man es als Chlornatrium (und, wenn nicht genug Natron vorhanden, Chlorkalium) aufführen, die darin enthaltene Menge Natrium auf Natron berechnen und von der Gesammtsumme des Natrons abziehen muss. — Denn würde man dies nicht thun, so erhielte man jedesmal einen Ueberschuss bei der Analyse, indem man ja das in der Asche enthalten gewesene Chlornatrium nicht als Chlor und Natrium, sondern als Chlor und Natron aufführte. — Etwa vorhandenes Mangan ist als Oxyduloxyd anzuführen, da es als solches in der Asche enthalten ist. —

Giebt man die Resultate nur so, wie sie direct erhalten wurden, so ist das Resultat mit anderen Resultaten nicht vergleichbar, indem unter den Bestandtheilen solche aufgeführt sind oder sein können, welche unwesentlich sind, namentlich Kohle und Sand. Will man also vergleichbare Resultate haben, so muss man dieselben frei machen von dem Einflusse dieser unwesentlichen Bestandtheile. Dies geschieht, indem man Kohle und Sand wegstreicht und die wesentlichen Bestandtheile auf 100 Theile berechnet.

Gilt es, eine Asche als solche zu charakterisiren, so muss ihr Gehalt an Kohlensäure als wesentlicher Bestandtheil betrachtet werden, — soll aber die Asche als Ausdruck der unorganischen Salze dienen, welche eine Pflanze dem Boden entzieht, so muss die Kohlensäure als unwesentlicher Bestandtheil in derselben Art wie Kohle und Sand wegfallen.

Will man daher allen Anforderungen genügen, so führt man die Resultate einer Aschenanalyse in zweierlei Weise auf, einmal mit den unwesentlichen Bestandtheilen, das andere Mal ohne die letzteren. Die erste Zusammenstellung lässt alsdann eine Beurtheilung der Genauigkeit, die letztere eine genaue Vergleichung zu. Bleibt aus dem oben angeführten Grunde die Kohlensäure aus der zweiten Darstellung weg, so giebt man dafür an, wie viel Kohlensäure zu 100 Theilen der kohlensäurefrei aufgeführten Asche gehörte.

D. Berechnung der gefundenen Aschenbestandtheile auf die Pflanzen oder Pflanzentheile, denen sie angehört haben.

§. 256.

Man pflegte früher gewöhnlich in einer Portion der sorgfältig getrockneten vegetabilischen Substanz durch vorsichtiges Einäschern eines gewogenen kleineren Theiles die Gesammtmenge der Asche zu bestimmen und dann einen grösseren, weniger sorgfältig getrockneten und nicht gewogenen Theil zu verbrennen, um die zur Analyse nöthige Aschenmenge zu gewinnen. War diese analysirt, so ergab sich die Beziehung zur Pflanze leicht durch eine höchst einfache Rechnung. Es lieferten z. B. die Weizenkörner 3 Proc. Asche und diese enthielt 50 Proc. Phosphorsäure, also enthielten 100 Thle. Weizenkörner 1,5 Phosphorsäure etc.

Man sieht auf den ersten Blick, dass diese Methode sehr bequem ist, aber es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass sie nicht in allen Fällen hinlänglich genaue Resultate liefert, da das Gesammtquantum der Asche, wie sich aus den in §. 250 angeführten Gründen ergiebt, keine constante, sondern eine je nach Dauer, Stärke und Art des Glühens in gewissen Grenzen veränderliche Grösse ist. Sofern man daher meistens nicht darauf rechnen kann, dass die bei der Gewichtsbestimmung der Asche erhaltene kleine Portion in ihrer Menge und Zusammensetzung genau übereinstimmt mit der zur Analyse dienenden grösseren Portion, so ist es jedenfalls vorzuziehen, die Gesammtmenge der zur Einäscherung bestimmten Substanz einerseits und die Gesammtmenge der erhaltenen und zur Analyse bestimmten Asche andererseits zu wägen, wie ich dies schon oben angerathen habe.

Will man dies nicht, so lässt sich der vorliegende Zweck auch dadurch mit Genauigkeit erreichen, dass man zuerst eine grössere ungewogene Menge des Vegetabils einäschert, die Asche analysirt und so das relative Verhältniss ihrer Bestandtheile feststellt. Aeschert man dann auch eine kleinere, bei 100° C. getrocknete und gewogene Portion ein und bestimmt in der Asche einen von den Bestandtheilen, deren Menge durch die Art der Einäscherung gar keine Veränderung erleiden kann, z. B. den Kalk, so lässt sich alsdann, da man die Beziehung seiner Quantität zur Pflanze, wie zu den übrigen Aschenbestandtheilen kennt, auch das Verhältniss leicht berechnen, in dem die übrigen Aschenbestandtheile zur eingeäscherten Substanz stehen.

IV. Analyse der Bodenarten.

§. 257.

Wenn der Satz wahr ist, dass jede Pflanze zu ihrem Wachsthum und Gedeihen gewisse unorganische Stoffe nöthig hat, und dass ihr diese Stoffe von dem Boden geliefert werden, in welchem sie wurzelt — und wer wollte diesen Satz bestreiten —, so ist es auch gewiss, dass die Kenntniss der Bestandtheile des Bodens für den Landwirth von der grössten Bedeutung sein müsse, sei es, dass er beurtheilen will, welcher Pflanze ein gegebener Boden die nothwendige Nahrung liefern kann, — sei es, dass er für eine bestimmte Pflanze einen Boden durch Zufuhr von düngenden Materien geeignet zu machen strebt.

Man dachte bisher, dass die Fruchtbarkeit eines Bodens sich — abgesehen von physikalischen Verhältnissen — beurtheilen lasse, wenn man wisse, welche Bestandtheile ein Boden an Wasser, welche der durch Wasser erschöpfte an verdünnte Säuren abgeben könne und welche endlich auch in diesen unlöslich seien. Man nahm dabei an, dass die in Wasser löslichen Substanzen den Pflanzen unmittelbar mit dem Wasser, die in verdünnten Säuren löslichen durch Vermittelung von Kohlensäure und Ammonsalzen zugänglich würden und dass die ganz unlöslichen nur durch Verwitterung zu Pflanzennahrungsstoffen werden könnten.

Liebig*) ist in neuerer Zeit dieser Ansicht entgegengetreten; er räumt den genannten Lösungsmitteln zwar Mitwirkung ein, schreibt aber den Pflanzenwurzeln selbst eine Kraft zu, vermöge welcher sie Stoffe aus dem Boden aufzunehmen vermögen, die durch Wasser oder kohlensaures Wasser dem Boden nicht entzogen werden können. In der That erweist sich der Ackerboden in gewissem Sinne gleichwirkend der porösen Kohle. Wie diese entzieht er Flüssigkeiten die darin gelösten

*) *Chemische* Briefe Nr. XXXIII, Beilage zur allgem. Zeitung 1857, Nr. 175.

Stoffe, so Ammon verdünntem Salmiakgeist, so Kieselsäure und Kali einer Wasserglaslösung, so phosphorsaure Ammonmagnesia ihrer Lösung in kohlensaurem Wasser etc.; es können daher selbstverständlich diese Stoffe dem Boden durch Wasser, beziehungsweise kohlensaures Wasser, nicht oder wenigstens nicht vollständig entzogen werden.

Ist nun auch die Art, wie die Pflanzen dem Boden die unorganischen Substanzen entziehen, noch nicht als vollkommen klargestellt zu betrachten, so ist doch so viel gewiss, dass zur Beurtheilung der Fruchtbarkeit eines Bodens die Kenntniss des Löslichkeitszustandes seiner Bestandtheile in dem oben angegebenen Sinne nicht genügt, dass aus den Bestandtheilen der Wasserlösung eines Bodens brauchbare Schlüsse nicht gezogen werden können und dass die Kenntniss von dem Zustande mechanischer Zertheilung der Bodenbestandtheile eben so sehr ins Auge zu fassen ist, wie die von dem Zustande der Löslichkeit.

Ausser den unorganischen Bestandtheilen trifft man in den meisten, ja fast in allen Bodenarten auch auf organische Substanzen (pflanzliche und thierische Ueberreste und deren Verwesungsproducte). Dass dieselben auf die Fruchtbarkeit des Bodens von wesentlichstem Einflusse sind, ist eine über jeden Zweifel erhabene Thatsache, und man mag eine Ansicht über die Art ihrer Wirksamkeit haben, welche man will, so viel steht fest, dass es von Wichtigkeit ist, auch über ihre Art und Menge Aufschluss zu bekommen. —

Unter den obwaltenden Verhältnissen muss somit die Bodenanalyse eine neue Gestalt gewinnen, sie kann von der mühsamen und zwecklosen Untersuchung des Wasserauszuges der Erde absehen, muss dafür aber eine chemische Untersuchung der mechanisch trennbaren Erdbestandtheile vornehmen.

Diese Gesichtspunkte haben mich geleitet bei Aufstellung der folgenden Methode.

I. Mechanische Analyse der Ackererde*).

§. 258.

1. Man nimmt an verschiedenen Stellen des Ackers, dessen Erde analysirt werden soll, Proben, mischt dieselben und lässt sie an der Luft trocknen. Enthält die Erde Gerölle oder Steine, so wägt man die ganze Menge der Erde, liest die Steine aus und wägt sie. — Die lufttrockene Erde wird in einer weithalsigen verschlossenen Flasche aufbewahrt.

2. Man setzt 100 Grm. der lufttrockenen Erde andauernd der Hitze eines Wasserbades aus, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, wägt, ermittelt so den Gehalt der Erde an Feuchtigkeit, und berechnet, wie viel derselben auf 100 Theile der getrockneten Erde kommen. Hätte man z. B. gefunden, dass die lufttrockene Erde aus 96 Thln. getrockneter Erde und

*) Nach Fr. Schulze Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

4 Thln. Feuchtigkeit besteht, so kommen auf 100 Thle. getrockneter Erde 4,17 Thle. Feuchtigkeit. Die getrocknete Erde wird zur chemischen Untersuchung aufgehoben.

3. Man zerdrückt die lufttrockene Erde mit der Hand, sofern sie zusammengebacken ist, und wägt so viel davon ab, dass in der abgewogenen Menge genau 1000 Grm. bei 100° C. getrockneter Erde enthalten sind. Man bringt sie auf ein Blechsieb, dessen Oeffnungen 3 Millimeter weit sind, befestigt dasselbe auf den zum Auffangen des Durchgesiebten bestimmten Siebboden, und siebt, so lange etwas hindurchgeht; dann nimmt man das Sieb ab, stellt es in eine Schale, welche ich *A* nennen will, giesst Wasser in dieselbe, so dass der Inhalt des Siebes bedeckt ist und wäscht denselben mit der Hand, bis aller Thon von den Steinchen entfernt ist. Zuletzt spült man letztere mit Wasser vollständig ab, schüttet den Inhalt des Siebes in eine Schale, trocknet bei 100° C. und wägt. Das Gewogene ist Kies. Glüht man den zuvor ganz scharf getrockneten an der Luft, so ergiebt die Gewichtsabnahme die Menge der zum Kies gehörenden organischen Materien.

4. Man bringt die durch das erste Sieb gegangene Erde auf ein zweites Blechsieb, dessen Oeffnungen 0,66 Millim. weit sind, und siebt, so lange noch etwas durchgeht. Man nimmt jetzt das Sieb ab, stellt es in eine Schale *B*, giesst den Inhalt der Schale *A* in das Sieb und spült dieselbe mit Wasser nach. Man zerreibt die im Siebe befindliche Erde mit Wasser, bis aller Thon vom Sande getrennt ist, spült diesen mit Wasser rein ab, entleert ihn in eine Schale, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Das Gewogene ist grandiger Sand. Glüht man den scharf getrockneten an der Luft, so ergiebt die Gewichtsabnahme die Menge der zum grandigen Sande gehörenden organischen Materien.

5. Man kennt jetzt in 1000 Grm. bei 100° C. getrockneter Erde:

a. Kies durch directe Wägung
b. Grandigen Sand „ „ „
c. { Streusand, Staubsand, feinste abschlämmbare Theilchen } zusammen, und zwar aus der Differenz, denn 1000 Grm. $-(a+b)=c$.

6. Es handelt sich nunmehr darum, die drei letzteren einzeln kennen zu lernen. Zu dem Ende muss die durch das feine Sieb hindurchgegangene Erde geschlämmt werden. Zum Schlämmen bedient man sich desselben Apparates, der bereits S. 650 als zum Schlämmen des Thones dienend beschrieben worden ist. Von der durch das feine Sieb gegangenen Erde trocknet man etwa 40 Grm. bei 100° C., wägt alsdann 30 Grm. davon ab, bringt sie in eine Porzellanschale, fügt das zwei- bis dreifache Volum Wasser zu, zerrührt und kocht eine halbe Stunde lang. Bei sehr thonigen Erden rührt man statt mit dem Glasstabe mit einem Porzellanpistill, gelinde zerreibend, oft um, so dass man sicher sein kann, dass

sich der Thon ganz vollständig vom Sande trennt. Nach dem Erkalten giesst und spült man den Inhalt in das Schlämmglas, schlämmt zuerst bei höherem Drucke Thon und Staubsand von dem Streusand, dann bei niederem den Thon von dem Staubsande ab, genau wie es Seite 651 angegeben ist. Nachdem der Staubsand und der Streusand bei 100° C. getrocknet und gewogen worden sind, glüht man sie bei Luftzutritt, um die darin enthaltenen organischen Materien zu bestimmen.

7. Zieht man von den mit Wasser gekochten 30 Grm. ab: a) den Streusand, b) den Staubsand, so erhält man *c* als Rest die in den 30 Grm. enthalten gewesenen feinsten abschlämmbaren Theilchen sammt den von dem Wasser gelösten Theilen der Erde (deren Quantität aber sehr gering ist). Berechnet man nun die in 30 Grm. gefundenen Mengen des Streusandes, Staubsandes und der feinsten abschlämmbaren Theilchen auf die in von den 1000 Grm. bei 100° C. getrockneter Erde gefundene Gesammtmenge dieser drei Bestandtheile (vergl. 5. c.), so ergeben sich die Zahlen, wie sie in die Zusammenstellung 5. c. aufzunehmen sind. Durch Abschneiden einer Stelle von den Zahlen, welche sich auf 1000 Theile beziehen, ergeben sich alsdann die Procente.

8. Die Resultate der mechanischen Analyse stellt man zweckmässig also dar:

100 Theile bei 100° C. getrockneter Erde enthalten (z. B.):

		Feuerbeständige Substanzen.	Verbrennliche oder flüchtige Substanzen.
6,90	Kies, geglüht	6,90	
	Dazu gehörige organische Substanz		0,00
7,10	Grandigen Sand, geglüht	6,43	
	Dazu gehörige organische Substanz		0,67
35,50	Streusand, geglüht	34,37	
	Dazu gehörige organische Substanz		1,13
40,00	Staubsand, geglüht	38,50	
	Dazu gehörige organische Substanz		1,50
10,50	Feinste abschlämmbare Theilchen	9,50	
	Dazu gehörige organische Substanzen, Ammonsalze, chemisch gebundenes Wasser		1,00
100,00		95,70	4,30

2,10 Steine, zu 100 Theilen getrockneter Erde gehörend.
4,17 Feuchtigkeit zu 100 Theilen getrockneter Erde gehörend (im lufttrockenen Zustande.

II. Chemische Analyse.

§. 259.

Wollte man, mit Rücksicht auf das in §. 257 Gesagte, die chemische Analyse einer Ackererde auf die Spitze treiben, so müssten eigentlich gesonderte Untersuchungen aller einzelnen, durch die mechanische Analyse getrennt erhaltenen Gemengtheile vorgenommen und dabei auch die in

das Schlämmwasser übergegangenen gelösten Substanzen berücksichtigt werden. Da aber hierdurch eine Bodenanalyse eine allzu grosse Ausdehnung gewönne, so wird in der Regel folgender Mittelweg genügen.

1. Man erhitzt 100 Grm. gleichförmig gemengter, bei 100° C. getrockneter Erde (am besten in einem, in eine Muffel geschobenen flachen Kästchen von Thon, Porzellan oder Silber) bei Luftzutritt zum ganz gelinden Glühen, bis die organischen Materien und die daraus entstandene Kohle vollständig verbrannt sind, durchfeuchtet den erkalteten Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt bei gelinder Wärme eintrocknen, erhitzt zuletzt etwas stärker, um alles Wasser und kohlensaure Ammon auszutreiben, lässt erkalten und wägt den Rückstand. Die Gewichtsabnahme bezeichnet die Gesammtmenge der organischen Substanzen, der Ammonsalze und des chemisch gebundenen Wassers. Den geglühten Rückstand siebt man durch das in §. 258, 4., genannte Sieb mit engen Oeffnungen und trennt mit Hülfe desselben den Kies und grandigen Sand von den feineren Erdtheilen (dem Streusand, Staubsand und den feinsten Theilchen). Der Kies und grandige Sand wird von den etwa noch anhaftenden Erdtheilchen schliesslich durch Abwaschen befreit und wieder getrocknet. — Es gilt nun zunächst die Zusammensetzung der feineren und der gröberen, gelinde geglühten Erdbestandtheile zu erforschen. Man verwendet zur Analyse aliquote Theile und berechnet schliesslich die Resultate auf die im Ganzen gefundenen Mengen.

2. Von den in 1. gewonnenen, gelinde geglühten feineren Erdtheilen wägt man 20 Grm. ab, setzt Wasser zu, dann Salzsäure im mässigen Ueberschuss, erwärmt längere Zeit hindurch im Wasserbade, filtrirt *) in einen Halb-Literkolben, wäscht aus, bis das letztablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt, füllt mit Wasser bis zur Marke und mischt.

a. Den Rückstand trocknet man, glüht gelinde, wägt und behandelt ihn dann mit concentrirter Schwefelsäure nach dem Seite 654 für Thone angegebenen Gang. Sollte der abgeschiedene Sand sich bei Prüfung einer Probe nicht als reiner Quarzsand ergeben, so müsste eine weitere Probe nach dem für gewöhnliche Silicate geltenden Gange analysirt werden.

b. Von der salzsauren Lösung misst man vier Portionen ab, zu 100 oder 50 CC. je nach dem Vorwalten einzelner Bestandtheile.

In α. bestimmt man die Schwefelsäure nach §. 132, I.

In β. die Phosphorsäure nach §. 134. b. β.

In γ. das Eisen nach §. 113. 2. a. **).

---

*) Es ist zweckmässig, zuerst die gröberen Theile auf das Filter zu bringen und dann erst die den Thon aufgeschlämmt enthaltende Flüssigkeit aufzugiessen, da sich andernfalls das Filter leicht verstopft.

**) Enthält die Erde Eisenoxydul, so muss man eine besondere Portion der feineren nicht geglühten Erdtheile mit Salzsäure ausziehen und in der Lösung das Eisenoxydul nach §. 112. 2. a. bestimmen. Zieht man, nach Umrechnung auf gleiches Erdgewicht, das Oxydul von der oben in 3. gefundenen Gesammtmenge des Eisens ab, so ergiebt sich das als Oxyd vorhandene Eisen.

In δ. die Kieselsäure, Thonerde, das Manganoxydul, den Kalk, die Magnesia, Kali und Natron. Man scheidet zunächst die Kieselsäure ab (§. 140. II. a.) und trennt alsdann Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul, Kalk, Magnesia und Alkalien nach einer der in §. 161 angegebenen Methoden, bei Anwesenheit von ziemlich viel Eisen namentlich nach §. 161. 2 (96). Man beachte dabei, dass durch essigsaures Ammon mit dem Eisenoxyd und der Thonerde auch alle Phosphorsäure gefällt wird und dass man somit von dem geglühten und gewogenen Niederschlage sowohl das aus γ. bekannte Eisenoxyd wie die aus β. bekannte Phosphorsäure abziehen muss, um die Thonerde zu finden.

3. Man bestimmt in einer besonderen Probe von den in 1. gewonnenen, gelinde geglühten feineren Erdtheilen die Kohlensäure nach Seite 316. bb.

4. Man verfährt mit Proben des in 1. gewonnenen Kieses und groben Sandes nach denselben Vorschriften, welche in 2. und 3. für die feineren Erdtheile gegeben sind. Häufig wird hierbei eine weitere Analyse des in Salzsäure unlöslichen Theiles umgangen werden können, indem sich die Art der Gesteinstrümmer mineralogisch bestimmen lässt.

Es bleibt jetzt ausser der Bestimmung der organischen Bestandtheile noch die des Ammoniaks, des Chlors und der Salpetersäure übrig. Obgleich man annehmen kann, dass die letzteren Bestandtheile nur in dem feineren Theil der Erde enthalten sind, so ist es doch am besten, zur Untersuchung die ganze Erde zu verwenden.

5. Zur Ammoniakbestimmung kocht man eine grössere Menge der lufttrockenen Erde (deren Menge dann auf bei 100° C. getrocknete zu berechnen ist) mit verdünnter Kalkmilch, am besten in einer kleinen kupfernen Blase und bestimmt das ausgetriebene Ammoniak nach der Seite 589 angegebenen Boussingault'schen Methode.

6. Zur Bestimmung des Chlors behandelt man eine Portion bei 100° C. getrockneter Erde mit ganz verdünnter Salpetersäure in der Kälte und fällt den Auszug mit Silberlösung (§. 141. a.).

7. Zur Bestimmung der Salpetersäure bereitet man sich einen Wasserauszug, indem man eine abgewogene Menge der lufttrockenen Erde (welche auf bei 100° C. getrocknete zu berechnen ist) so vollständig als möglich erschöpft. Mit dem Auszuge verfährt man nach Seite 589. 9. — Sollten grössere Mengen organischer Materien die Anwendung der §. 149. II. a. α. angegebenen Methode hindern, so müsste man die Methode β oder γ anwenden. — Die Bereitung des Wasserauszuges bewerkstelligt man entweder nach der in der qualitativen Analyse angegebenen Weise oder aber nach folgender Methode*), zu der man einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche bedarf, welche auch unten an der Seitenwand noch einen Tubulus hat. In den mittleren Hals passt luftdicht ein weiter,

*) Briefliche Mittheilung von Prof. Fr. Schulze.

oben offener, unten verjüngter, etwa 1000 Grm. Erde fassender Glascylinder. In den verjüngten unteren Theil desselben bringt man zuerst einen lockeren Pfropfen von Badeschwamm, auf diesen gesiebten reinen Kies, über diesen ausgewaschenen feinen Sand (so dass durch denselben noch ein kleiner Theil des weiteren Röhrentheils erfüllt wird), endlich die auszuziehende Erde. In einen zweiten Tubulus wird ein mit einer Handluftpumpe in Verbindung stehendes Rohr eingepasst, die beiden anderen sind verschlossen. Man befeuchtet die Erde mit Wasser, giesst von Zeit zu Zeit welches nach, lässt so 24 Stunden stehen, verdünnt alsdann die Luft in der Flasche und veranlasst so ein rascheres Ablaufen des aufgegossenen und mit den löslichen Theilen der Erde beladenen Wassers. Ist die Flasche fast angefüllt, so öffnet man den dritten Tubulus oben und entleert sie durch den unteren *). Der so erhaltene Wasserauszug ist vollkommen klar.

8. Bestimmung der Humussäuren **) (Ulmin-, Humin-, Geïnsäure). Man digerirt 10 bis 100 Grm. der lufttrockenen Erde (je nachdem die qualitative Analyse viel oder wenig Humussäuren nachgewiesen hat) bei 80 bis 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und filtrirt alsdann. — Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur beginnenden schwach sauren Reaction. — Hierdurch werden die Humussäuren in Gestalt brauner Flocken abgeschieden. — Man filtrirt sie auf einem gewogenen Filter ab, wäscht aus, bis das Waschwasser anfängt sich zu färben, trocknet und wägt sie. Alsdann verbrennt man sie, zieht die Asche (nach Subtraction der Filterasche) vom erst erhaltenen Gewicht ab und bringt die Differenz als Humussäuren in Rechnung.

9. Bestimmung der sogenannten Humuskohle (Ulmin und Humin). Man kocht eine der in 8. genommenen Menge gleiche Quantität Erde mit Kalilauge in einer Porzellanschale einige Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt ***) und wäscht aus. — Im Filtrat bestimmt man die Gesammtmenge der Humussäuren wie in 8. — Die Differenz der in 8. und 9. erhaltenen Gewichte drückt die Quantität der Humussäure aus, welche beim Kochen mit Kali aus Ulmin oder Humin gebildet wurde. Man pflegt sie als Humuskohle in Rechnung zu bringen.

10. Bestimmung der noch nicht in Humussäure, Humus-

*) Fehlt an der Flasche der untere Tubulus, so entleert man sie mittelst eines Hebers.

**) Betreffend die Bestimmung der organischen Bestandtheile vergleiche Otto in Sprengel's Bodenkunde S. 430 ff., sowie Fr. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47, S. 241 ff.

***) Ist die Quantität der Humuskohle sehr bedeutend, so giesst man nur die Flüssigkeit durch das Filter, den Rückstand hingegen kocht man mit frischer Kalilauge und bringt erst dann Alles auf das Filter.

kohle oder ähnliche Producte übergegangenen organischen Ueberreste. Man bestimmt den Kohlenstoff der lufttrockenen Erde durch Elementaranalyse (§. 191), indem man von der erhaltenen Kohlensäure die abzieht, welche in Form kohlensaurer Salze zugegen ist, oder, indem man die Erde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und vollständiges Auswaschen von allen kohlensauren Salzen befreit *), dann trocknet und mit Kupferoxyd verbrennt. — Da dies nicht besonders getrocknet zu sein braucht, und die Wägung des Chlorcalciumrohres wegbleibt, vereinfacht sich die Bestimmung. — Je 58 Theile Kohlenstoff entsprechen, nach Fr. Schulze, im Durchschnitt 100 Theilen organischer Materie im Boden. Je 60 Theile entsprechen 100 Theilen Humussubstanzen. Man berechnet daher nach letzterem Verhältnisse, wieviel Kohlenstoff den Humussubstanzen entspricht und bringt für je 58 Theile des übrig bleibenden Kohlenstoffs 100 Theile sonstige organische Materien in Rechnung **).

11. Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Erde. Die Erde enthält ausser dem Stickstoff eingeschlossener Luft, der nicht in Betracht kommt, Stickstoff in drei verschiedenen Verbindungsformen: in Ammon, in Salpetersäure und in organischen Materien. Man ermittelt daher in einer besonderen Menge der lufttrockenen Erde den gesammten Stickstoff nach den Methoden der Elementaranalyse organischer Körper, zieht den in Ammon und Salpetersäure enthaltenen davon ab und erfährt so die Quantität des in organischen Verbindungen enthaltenen. (Da in 10. der in organischen Verbindungen enthaltene Stickstoff schon mitbegriffen ist, so darf dessen Gewicht bei der Zusammenstellung nicht besonders, sondern nur als nähere Bestimmung aufgeführt werden.)

12. Bestimmung wachsartiger und harziger Substanzen. Will man auch diese Substanzen, welche nur in manchen Bodenarten (Heideerde, Brucherde etc.) in bemerklicher Menge vorkommen, einer genaueren Bestimmung unterwerfen, so trocknet man 100 Grm. der Erde im Wasserbade, kocht sie zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol aus, bringt die Filtrate in einen Kolben und destillirt den Weingeist zur Hälfte ab. — Man lässt jetzt erkalten. Etwa vorhandenes Wachs scheidet sich alsdann ab. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit kaltem Weingeist aus und bestimmt sein Gewicht. — Das Filtrat verdampft man, zuletzt unter Zusatz von Wasser, bis aller Weingeist

*) Die hierbei in Lösung übergehende organische Substanz ist meist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

**) Genügt bei der Analyse eine Bestimmung der organischen Materien im Ganzen, so hat man nur die in 10. angegebene Kohlenstoffbestimmung auszuführen und kann 8., 9. und 12. weglassen. Für 59 Theile Kohlenstoff kann man dann 100 Theile organische Substanz in Rechnung bringen. Bestimmung der organischen Materie aus dem Glühverlust der scharf getrockneten Erde erscheint mir unstatthaft, weil die Resultate in Folge des entweichenden Wassers aus dem Thon etc. ganz ungenau ausfallen.

entfernt ist, wäscht das ausgeschiedene Harz mit Wasser aus, trocknet und wägt es. — (Sind die Quantitäten des Wachses und Harzes irgend erheblich, so muss deren Summe von dem Gewichte der Humussäuren abgezogen werden, da dieselben oben in Gemeinschaft mit Wachs und Harz gewogen wurden.)

13. Die Resultate der chemischen Untersuchung müssen zweckmässig dargestellt werden, wenn sie ein klares Bild von der Zusammensetzung der Erde geben sollen. Ich glaube, dass das folgende Schema den Zweck möglichst gut wird erreichen lassen. Die Zahlen sind nur so weit beispielsweise mitgetheilt, als es zum Verständniss erforderlich. Sie sind willkürlich, correspondiren aber thunlichst mit denen, welche bei der Darstellung des Resultates der mechanischen Analyse beispielsweise angenommen worden sind.

100 Theile bei 100° C. getrockneter Erde enthalten:

95,70 feuerbeständige Stoffe	Kies und grandigen Sand 13,33	in Salzsäure löslich:	Kalk	1,70
			Eisenoxyd	
			Kohlensäure	
			Phosphorsäure	
			etc.	
		in Salzsäure unlöslich:	(Quarzkies, Schiefer etc.) . .	7,00
	Feinere Erdtheile 82,37	in Salzsäure löslich:	Kalk	
			Magnesia	
			Kohlensäure	
			Phosphorsäure	
			etc.	
		durch concentrirte Schwefelsäure aufschliessbar:	Thonerde	
			Kieselsäure	
			Kali	
			etc.	
		durch Säuren unzersetzbar:	(Quarzsand)	

		Stickstoffgehalt	Kohlenstoffgehalt	
4,30 verbrennliche, in Glühhitze zersetzbare oder flüchtige Stoffe	Ammoniak	0,16	—	0,20
	Salpetersäure	0,07	—	0,27
	Humussäuren	—	1,20	2,00
	Humuskohle	—	0,20	0,33
	Sonstige organische Substanzen	0,05	0,58	1,00
	Chemisch gebundenes Wasser und Verlust	—	—	0,50
100,00	Sa.	0,28	1,98	100,00

2,10 Steine zu 100 Theilen getrockneter Erde gehörig;
4,17 Feuchtigkeit zu 100 Theilen getrockneter Erde gehörig (in lufttrockenem Zustande).

Die Resultate der mechanischen und chemischen Analyse der Ackererde müssen nothwendig ergänzt werden durch Feststellung der wichtig- physikalischen Verhältnisse der Erde. Zu den gewöhnlich ins Auge

gefassten (wirkliches und scheinbares specifisches Gewicht, wasserhaltende Kraft etc. etc.) wird man von jetzt an auch eine Bestimmung der Fähigkeit der Erden hinzufügen müssen, gewisse wichtige Pflanzennahrungsstoffe ihrer Wasserlösung zu entziehen, namentlich Ammoniak, gelöste Kieselsäure, Kalisalze, phosphorsaure Salze etc. — Ich begnüge mich hier, auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht zu haben. Ausführliche Belehrung über die Untersuchung der physikalischen Verhältnisse des Bodens liefert Schübler*) und Fr. Schulze**). Die Versuche zur Bestimmung der Fähigkeit Stoffe zu absorbiren, können nach der von Liebig***) angegebenen Methode ausgeführt werden.

*) Grundsätze der Agricultur-Chemie Th. II.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47, S. 241.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 113.

[illegible] der Düngerarten.

§. 260.

[illegible] ich hier hauptsächlich solche, welche [illegible] dem Blute oder den Knochen der Thiere [illegible] – Die Untersuchung derselben hat haupt- [illegible] und erfordert demgemäss einfache Me- [illegible] Düngerarten ist abhängig von der Natur und [illegible] Diejenigen, auf welche besonderes [illegible] organische Materien (charakterisirt durch ihren [illegible] Ammonsalze, salpetersaure, phosphor- [illegible] Salze und Chlormetalle mit alkalischer [illegible] (Kali, Natron, Kalk, Magnesia). — Weit [illegible] Wirksamkeit der Düngerarten bedingenden [illegible] über den Zustand, in welchem sie die gün- [illegible] lässt sich in letzterer Beziehung auch [illegible] geben, indem man bald einen Dünger [illegible] gelöst enthält und somit rasche Wirkung [illegible] grosser Menge, ohne gehörige Verdünnung [illegible] Witterung angewandt, zarten Pflanzen leicht [illegible] einen solchen, welcher den Boden nur all- [illegible] nöthigen Stoffen versorgt.

[illegible] erst die Grundzüge einer allgemeinen (für [illegible] Untersuchungsmethode, sodann Verfah- [illegible] den Guano und die aus Knochen dar- [illegible] auf ihre wesentlichsten Bestandtheile

[illegible] Allgemeines Verfahren.

§. 261.

[illegible] Zerhacken und Zerreiben gleichmässig ge- [illegible] verschiedenen Bestimmungen dienenden Portio- [illegible]

1. *Wasserbestimmung.* Trockne 10 Grm. im Wasserbade und bestimme die Gewichtsabnahme (§. 28). (Wohl nur in seltenen Fällen wird es nöthig sein, für das mit dem Wasser entweichende kohlensaure Ammon eine Correction anzubringen.*)

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert einen gewogenen Theil des in 1. erhaltenen Rückstandes in einer Platinschale (§. 250. 2.) oder einem grossen schief gelegten Platintiegel bei gelinder Hitze ein und wägt die Asche.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man digerirt 10 Grm. des frischen Düngers mit etwa 300 CC. Wasser, filtrirt durch ein gewogenes Filter (§. 50), wäscht den Rückstand aus, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Man erhält so die Gesammtmenge der in Wasser unlöslichen Bestandtheile und aus der Differenz — nach Abzug des in 1. ermittelten Wassers — die Summe der löslichen. — Man äschert jetzt den unlöslichen Rückstand ein, wägt die Asche und erfährt so die im unlöslichen und aus der Differenz auch die im löslichen Theile befindlichen fixen Bestandtheile im Ganzen.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen.* Man trocknet eine grössere Portion des Düngers und behandelt sie genau nach einer der bei der Darstellung und Analyse der Pflanzenaschen angegebenen Methoden.

5. *Ammon im Ganzen.* Man behandelt eine abgewogene Menge nach der Schlösing'schen Methode (§. 99. 3. b.**).

6. *Stickstoff im Ganzen.* Man befeuchtet eine abgewogene Menge des Düngers mit einer verdünnten Oxalsäurelösung, so dass die Masse schwach sauer reagirt, trocknet sie und bestimmt entweder in der ganzen Menge oder in einer abgewogenen Portion den Stickstoff nach §. 187. Zieht man von dem im Ganzen erhaltenen den ab, der dem Ammon und der Salpetersäure entspricht, so erfährt man die Menge des in organischen Substanzen enthaltenen. In der Regel genügt es, den Stickstoffgehalt im Ganzen zu kennen.

7. *Kohlenstoff im Ganzen.* Man unterwirft einen Theil des in 1. erhaltenen getrockneten Rückstandes einer Elementaranalyse. Enthält der getrocknete Dünger kohlensaure Salze, so ist in einer besondern Portion die Kohlensäure zu bestimmen. Zieht man alsdann diese von der bei

---

*) Wollte man dies thun, so trockne man den Dünger in einem in eine Röhre geschobenen Schiffchen. Die Röhre wird im Wasser- oder Luftbade auf 100° C. erhitzt, während man mittelst eines Aspirators einen Luftstrom hindurchleitet. Die eintretende Luft lässt man durch concentrirte Schwefelsäure streichen, die austretende durch zwei U-förmige Röhren, welche etwas titrirte Oxalsäure enthalten. Nach Beendigung des Trocknens bestimmt man schliesslich (§. 99. 3.), wie viel Ammoniak entwichen und an die Oxalsäure getreten ist.

**) Zur Bestimmung kleiner Ammonmengen bedient man sich nicht der Normal-, sondern der Zehntel-Normal-Oxalsäure.

der Elementaranalyse erhaltenen ab, so bleibt die, welche aus dem Kohlenstoff organischer Substanzen entstanden ist.

8. *Salpetersäure.* Man behandelt eine abgewogene Menge des Düngers mit Wasser, verdampft die Lösung unter Zusatz von reinem kohlensauren Natron, welches zugesetzt wird bis zu entschieden alkalischer Reaction, filtrirt nach einiger Zeit den entstandenen Niederschlag ab, bringt das Filtrat völlig zur Trockne, wägt den Rückstand und bestimmt in einem aliquoten Theile die Salpetersäure nach §. 149. II. a. α., oder, wenn die Anwesenheit organischer Substanzen diese Methode nicht gestattet, nach §. 149. II. a. β. oder γ.

B. Analyse des Guanos.

§. 262.

Der Guano, die mehr oder weniger veränderten Excremente von Seevögeln, bekannt als ein ausgezeichnet kräftiger Dünger, kommt nicht allein auf den Inseln, von denen er bezogen wird, von höchst ungleichmässiger Beschaffenheit vor, sondern er wird auch häufig aus gewinnsüchtigen Absichten mit Erde, Ziegelmehl, kohlensaurem Kalk und sonstigen fremdartigen Substanzen vermischt. Dieser Umstand, sowie der weitere, dass der Guano ein bedeutender Handelsartikel ist, erklären es leicht, weshalb der Guano häufiger als andere Düngerarten Gegenstand chemischer Untersuchung wird.

Man mischt zunächst den Guano möglichst gleichmässig und bringt den zur Untersuchung bestimmten Theil in ein zu verschliessendes Pulverglas.

1. *Wasserbestimmung.* Dieselbe wird genau nach §. 261. 1. ausgeführt. — Aechter Guano verliert 7 bis 18 Proc.

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert eine gewogene Menge im schief gelegten Porzellan- oder Platintiegel ein und wägt die Asche. — Guter Guano hinterlässt 30 bis 33 Proc., schlechter 60 bis 80 Proc., absichtlich verfälschter noch mehr Asche. Von ächtem Guano ist die Asche weiss oder grau. Gelbe oder röthliche Farbe deutet auf Verfälschung mit Lehm, Sand, Erde. Bei der anfänglichen Zersetzung durch Hitze entwickelt guter Guano starken Ammoniakgeruch und weisse Dämpfe.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man erhitzt 10 Grm. Guano mit etwa 200 CC. Wasser, filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr gelblich gefärbt ist und — auf Platinblech verdampft — keinen merklichen Rückstand mehr lässt, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Zieht man die Summe des Wassers und des unlöslichen Rückstandes vom Gewicht des Guanos ab, so bleibt die Summe der löslichen Bestandtheile, und äschert man den unlöslichen Theil ein und wägt die Asche, so erfährt man aus der Differenz die Summe der fixen löslichen Salze. Bei

sehr guten Guanosorten beträgt der in Wasser unlösliche Rückstand 50 bis 55 Proc., bei den schlechteren Sorten dagegen 80 bis 90 Proc. Die braungefärbte wässerige Lösung ächten Guanos entwickelt beim Verdunsten Ammoniak, riecht urinös und hinterlässt eine braune Salzmasse, welche der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Natron und Kali, Chlorammonium, oxalsaurem und phosphorsaurem Ammon besteht.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen.*

5. *Ammon im Ganzen,*

6. *Stickstoff im Ganzen,*

7. *Kohlenstoff im Ganzen*

werden nach den in §. 261 angegebenen Methoden bestimmt.

8. *Kohlensäure.* Aechter Guano enthält nur wenig kohlensaure Salze. Zeigt daher ein Guano beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure starkes Aufbrausen, so kann man daraus auf eine absichtliche Verfälschung desselben mit kohlensaurem Kalk schliessen.

9. *Harnsäure.* Wünscht man den Gehalt eines Guanos an Harnsäure zu erfahren, so behandelt man den in Wasser unlöslichen Theil desselben mit schwacher Natronlauge in gelinder Wärme, filtrirt, fällt die Harnsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, sammelt sie auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt sie.

Da es zur Feststellung des Düngerwerthes eines Guanos fast ausreichend ist, den Gehalt desselben an Phosphorsäure und an Stickstoff zu kennen, so kürzt man häufig die Guanoanalyse noch bedeutend ab und nimmt nur folgende Bestimmungen vor:

a. *Wassergehalt* (siehe 1).

b. *Aschegehalt* (siehe 2).

c. *Phosphorsäuregehalt.* Man mischt 1 Theil Guano (1 bis 2 Grm.) mit 1 Theil kohlensaurem Natron und 1 Theil Salpeter, glüht vorsichtig, löst den Rückstand in Salzsäure, filtrirt, fügt Ammon zu, bis zum Vorwalten, dann Essigsäure, bis sich der phosphorsaure Kalk wieder gelöst hat, endlich — ohne zuvor die sehr geringe Menge phosphorsauren Eisenoxyds abfiltrirt zu haben — essigsaures Uranoxyd und bestimmt die Phosphorsäure nach Seite 291. c.

d. *Stickstoffgehalt*, nach §. 187. Da beim Mischen des Guanos mit Natronkalk im Mörser Ammoniak in bemerkbarer Menge entweicht, so nimmt man es besser in dem Rohre mittelst eines Drahtes vor, vergl. S. 490.

C. Analyse gewöhnlichen Knochenmehles.

§. 263.

Unter Knochenmehl versteht man entweder:

I. Das durch Zerstampfen mehr oder weniger frischer Knochen dargestellte, oft sehr grobe Pulver, oder

II. das durch Zerstampfen mehr oder weniger verwitterter Knochen (Lesknochen) dargestellte Pulver, oder endlich

III. das Pulver solcher Knochen, welche zuvor der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt gewesen sind (gedämpftes Knochenmehl).

I. zeichnet sich durch grobe Beschaffenheit und relativ hohen Gehalt an Fett und an leimgebender Substanz aus, II. ist weit ärmer an organischen Substanzen, III. ist fast entfettet, etwas ärmer an leimgebender Substanz und von weit feinerer Zertheilung als I. und II.

1. Man beurtheilt zunächst durch genaue Betrachtung, Sieben und Schlämmen den Grad der Zertheilung, sowie die Anwesenheit fremder Substanzen.

2. *Wasserbestimmung*, durch Trocknen einer Probe bei 110° C.

3. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man glühe etwa 5 Grm. bei Luftzutritt, bis die Asche weiss geworden und wäge den Rückstand.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen.* Man behandle die in 3. erhaltene Asche mit verdünnter Salzsäure, filtrire das Unlösliche (Sand etc.) ab und behandle die Lösung nach §. 253, um Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure zu bestimmen.

5. *Stickstoffgehalt.* Man glüht 0,5 bis 0,8 Grm. mit Natronkalk (§. 187).

6. *Fettgehalt.* Man erschöpft 5 Grm. der nöthigenfalls möglichst fein zerstossenen Knochen durch Auskochen mit Aether und trocknet den Rückstand bei 110° C. Die Gewichtsabnahme weniger der in 1. gefundenen Feuchtigkeit ist gleich dem Fettgehalt. Zur Controle kann man den Aether abdestilliren und das zurückbleibende Fett wägen (wobei jedoch genau darauf zu achten, dass nicht ein Wassertropfen unter dem Fette bleibt).

7. Die *leimgebende Substanz* ergiebt sich aus der Differenz, wenn man fixe Bestandtheile, Kohlensäure, Wasser und Fett vom Ganzen abzieht.

8. Den Gehalt an *Kohlensäure* ermittelt man nach Seite 316. bb.

D. Analyse des sogenannten Kalksuperphosphates.

§. 264.

Um die Wirkung des basisch phosphorsauren Kalkes zu beschleunigen, pflegt man ihn häufig mit einer gewissen Menge Schwefelsäure unter Zusatz von Wasser zu behandeln. Es bildet sich hierbei schwefelsaurer und in Wasser löslicher saurer phosphorsaurer Kalk. Setzt man zu 1 Aeq. basisch phosphorsaurem Kalk 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat, so

tritt dieser Umsatz vollständig, verwendet man weniger Schwefelsäure, unvollständig ein. Setzt man der aufgeschlossenen feuchten Masse eine indifferente Substanz zu, um sie in ein trockenes Pulver zu verwandeln, so bleibt der saure phosphorsaure Kalk in Wasser löslich, setzt man dagegen zu dem gedachten Zwecke Holzasche zu, so bildet sich phosphorsaures Kali, während ein Theil des gelöst gewesenen sauren phosphorsauren Kalkes wieder basisch und in Wasser unlöslich wird. — Düngemittel, welche in genannter Art bereitet sind, führen den Namen Superphosphate; sie werden bald aus Knochenkohle, Knochenasche, gefälltem phosphorsauren Kalk oder Koprolithen, bald aus dem Pulver frischer Knochen bereitet. Da eine Analyse dieser Präparate ihren Zweck nur dann erreicht, wenn sie nicht nur über die Menge, sondern auch über den Zustand der Löslichkeit der Bestandtheile, namentlich der phosphorsauren Salze, Aufschluss giebt, so wird das Verfahren etwas umständlicher.

1. Man trocknet etwa 3 Grm. bei 160° C. — Der Gewichtsverlust drückt a. die Feuchtigkeit, b. den Wassergehalt des Gypses aus.

2. Man kocht in einer Schale 10 Grm. mit Wasser, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit durch ein Filter ab und wiederholt das Auskochen mit nicht zu grossen Wassermengen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Wasserlösung bringt man auf 250 CC., den Rückstand trocknet man zunächst etwa bei 100° C.

3. Von der wässerigen Lösung, welche in der Regel durch organische Materien gelb gefärbt sein wird, misst man drei Portionen ab, α und β zu 50 CC., γ zu 100 CC.

α verdampft man in einer Platinschale, setzt nach einiger Zeit dünne Kalkmilch vorsichtig zu, bis die Masse eben deutlich alkalisch reagirt, verdampft, trocknet den Rückstand bei 160° C., wägt, glüht alsdann und bestimmt so aus der Gewichtsabnahme die Menge der in die Wasserlösung übergegangenen organischen Materien. Den Rückstand kocht man einmal mit reinem Kalkwasser, dann mit Wasser aus, fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit ein wenig Chlorbaryum, dann Baryt und Kalk durch kohlensaures Ammon und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle §. 153. 4. a. β. (16).

β fällt man mit Chlorbaryum und bestimmt die Schwefelsäure wie üblich (§. 132. I. 1.).

γ verdampft man unter Zusatz von etwas im Ueberschuss zugesetztem kohlensaurem Natron und ein wenig salpetersaurem Kali in einer Platinschale zur Trockne. Den Rückstand glüht man gelinde, weicht ihn mit Wasser auf, spült in ein Becherglas, fügt Salzsäure zu und erwärmt bis sich Alles gelöst hat. Die klare Flüssigkeit versetzt man mit Ammon, dann mit Essigsäure im Ueberschuss, filtrirt das phosphorsaure Eisenoxyd ab, theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen die Phosphorsäure mit Uranlösung (§. 134. c.), im anderen Kalk und Magnesia, §. 154. 4. b. (31).

4. Den in Wasser unlöslichen Rückstand bringt man in eine gewogene Platinschale, fügt die Asche des Filters hinzu, trocknet bei 160°C. und wägt. Man erfährt so zunächst die Gesammtmenge der in Wasser unlöslichen Stoffe. Glüht man jetzt, nachdem man mit etwas Salpetersäure befeuchtet hat, gelinde bei Luftzutritt, bis alle organische Materie und Kohle verbrannt ist, so ergiebt sich aus der Gewichtsabnahme deren Menge.

5. Den in 4. erhaltenen Rückstand kocht man mit verdünnter Salzsäure, verdünnt nach längerer Einwirkung mit Wasser, filtrirt, bringt das Filtrat mittelst des Waschwassers auf $^1/_4$ Liter und trocknet den Rückstand.

6. Von der in 5. erhaltenen salzsauren Lösung misst man 50 und 100 CC. ab. In ersteren bestimmt man die Schwefelsäure, in letzteren phosphorsaures Eisenoxyd (wenn solches zugegen), Kalk, Magnesia und Phosphorsäure nach den 3. β und γ angegebenen Methoden.

7. Den in Salzsäure unlöslichen Rückstand trocknet, glüht und wägt man. Er ist gewöhnlich nur Sand, Thon und Kieselsäure. Der Sicherheit wegen kocht man ihn aber mit stärkerer Salzsäure und beachtet, ob diese noch etwa Gyps auflöst, der dann in der Auflösung zu bestimmen wäre. Im unlöslichen Rückstande kann Kieselsäure von Thon und Sand nach §. 235. b. geschieden werden.

8. In 0,8 bis 1,0 Grm. des Superphosphates bestimmt man endlich den Gehalt an Stickstoff (§. 187). In der Zusammenstellung ist der Stickstoffgehalt nur als nähere Bestimmung bei den organischen Materien, in denen er schon inbegriffen ist, aufzuführen.

9. Findet sich ein Ammonsalz im Superphosphat, so bestimmt man das Ammoniak nach §. 99. 3. a.

VI. Analyse der atmosphärischen Luft.

§. 265.

Bei der Analyse der atmosphärischen Luft kommen gewöhnlich nur folgende Bestandtheile derselben in Betracht: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Bestimmungen ihres höchst geringen Gehaltes an Ammoniak und anderen Gasen, von denen manche in unendlich kleinen Spuren wohl stets in derselben enthalten sind, kommen nur ausnahmsweise vor.

Es scheint mir nicht im Einklange mit der Tendenz des vorliegenden Werkes, alle die Methoden aufzunehmen, welche bei den ausgezeichneten neueren Arbeiten von Brunner, Bunsen, Dumas und Boussingault, Regnault und Reiset und Anderen benutzt worden sind, und denen wir die genauere Kenntniss der Zusammensetzung unserer Atmosphäre verdanken. Ich würde denselben nichts hinzuzufügen haben, und es hat somit wenig Zweck, die sie enthaltenden Originalabhandlungen hier nochmals auszuziehen, zumal treffliche Beschreibungen der fraglichen Methoden sowohl im ausführlichen Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose, Bd. II, S. 853, als auch in Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie, Bd. II, Abth. 1, S. 102 ff., im Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, 2. Aufl. Bd. II, S. 431 ff. und in Bunsen's »gasometrischen Methoden« enthalten sind.

Ich begnüge mich daher hier damit, diejenigen Methoden zu beschreiben, welche man am besten anwenden wird, wenn atmosphärische Luft im Hinblick auf medicinische oder technische Zwecke analysirt werden soll.

A. Bestimmung des Wassergehaltes und der Kohlensäure.

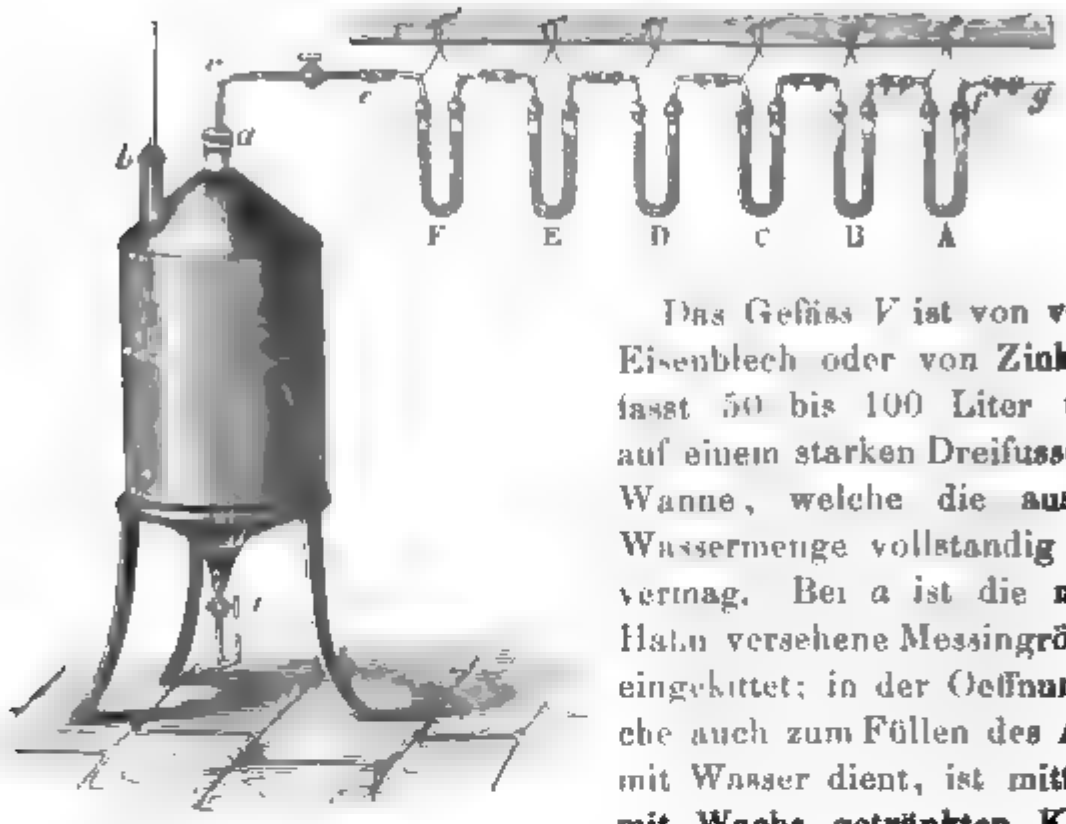
§. 266.

Man führte bisher diese Bestimmungen in der Regel nach der Methode aus, welche Brunner zuerst eingeschlagen hat, d. h. man saugte mittelst eines Aspirators ein abzumessendes Volumen Luft mit hinlänglicher

Langsamkeit durch Apparate, welche mit Substanzen gefüllt waren, geeignet den Wasserdampf und die Kohlensäure zurückzuhalten, und bestimmte deren Menge aus der Gewichtszunahme der Apparate.

Fig. 143. stellt einen Aspirator dar, wie er von Regnault empfohlen ist.

Fig. 143.



Das Gefäss *V* ist von verzinktem Eisenblech oder von Zinkblech; es fasst 50 bis 100 Liter und steht auf einem starken Dreifusse in einer Wanne, welche die ausfliessende Wassermenge vollständig zu fassen vermag. Bei *a* ist die mit einem Hahn versehene Messingröhre *c* fest eingekittet; in der Oeffnung *b*, welche auch zum Füllen des Apparates mit Wasser dient, ist mittelst eines mit Wachs getränkten Korkes ein bis in die Hälfte von *V* ragendes Thermometer luftdicht befestigt.

Die mit einem Hahn versehene Ausflussröhre *r* ist etwas aufwärts gebogen, damit niemals Luft von unten eintreten kann. Die Capacität des ganzen Gefässes ist ein für alle Mal dadurch ermittelt, dass man aus dem ganz gefüllten das Wasser in Messgefässe hat auslaufen lassen. Das Ende der Röhre *c* ist mit der Röhre *F*, ebenso wie die Röhren *A* — *F* unter einander, durch Kautschuckröhren luftdicht verbunden. *A*, *B*, *E* und *F* sind mit vollkommen neutralem Chlorcalcium angefüllt, *C* und *D* mit feuchtem Kalkhydrate *). Mit *A* ist endlich ein langes Rohr verbunden, welches bis zu dem Orte führt, von dem die zu analysirende Luft entnommen werden soll. Die Körke der Röhren sind übersiegelt. Die Röhren *A* und *B* sind bestimmt, der Luft ihre Feuchtigkeit zu entziehen; sie werden zusammen gewogen. Ebenso werden *C*, *D* und *E* zusammen

*) Ich habe diese Füllungsweise der Röhren, entsprechend den ursprünglichen Angaben Brunner's, wieder adoptirt, statt der Schwefelsäure und Kalilauge auf Bimssteinstücken enthaltenden Röhren, weil, wie Hlasiwetz (Chem. Centralbl. 1856, S. 575) gezeigt hat, die Kalilauge nicht nur Kohlensäure, sondern auch Sauerstoff und das Schwefelsäurehydrat nicht nur Wasserdampf, sondern auch Kohlensäure absorbirt. Auf ersteren Punkt hatte bekanntlich H. Rose schon früher hingewiesen.

gewogen. *C* und *D* nehmen die Kohlensäure, *E* den Wasserdampf auf, der durch die trockene Luft dem Kalkhydrat entzogen werden kann. *F* braucht nicht gewogen zu sein; es dient nur, um *E* dagegen zu schützen, dass nicht Wasserdampf aus *V* in die Röhre gelangt.

Nachdem der Aspirator ganz gefüllt ist, verbindet man *c* mit *F* und somit mit dem ganzen Röhrensysteme und lässt dann durch richtiges Oeffnen des Hahns *r* das Wasser langsam ausfliessen. Da sich die Druckhöhe der Wassersäule fortwährend vermindert, so muss man den Hahn von Zeit zu Zeit ein wenig mehr öffnen, damit das Wasser mit annähernd gleicher Geschwindigkeit abfliesse. Hat sich das Gefäss entleert, so bemerkt man den Stand des Thermometers und Barometers, wägt die Röhren *A*, *B* und *C*, *D*, *E* wieder und schreitet nun zur Berechnung.

Da die Gewichtszunahme von *A*, *B* das Wasser, die von *C*, *D*, *E* die Kohlensäure und die Capacität von *V* (respective das aus *V* abgeflossene Wasser, denn man kann ja den Versuch auch so abändern, dass man nicht die ganze Wassermenge, sondern nur einen Theil abfliessen lässt und letzteren in einem Messgefässe auffängt) das Volumen der durch die Röhren gestrichenen (von Wasser und Kohlensäure befreiten) Luft angiebt, so ist die Berechnung an und für sich höchst einfach; sie wird nur dadurch etwas ausgedehnter, dass man, wenigstens bei genauen Versuchen, folgende Correcturen zu machen hat:

α. Reduction der in *V* befindlichen mit Wasserdampf gesättigten Luft auf trockene; denn solche ist durch *c* eingedrungen (s. §. 198. *γ*.).

β. Reduction der so gefundenen trockenen Luft auf 0°C. und Normaldruck (§. 198. *α*. und *β*.).

Hat man diese Berechnungen ausgeführt, so ergiebt sich nunmehr das Gewicht der in *V* eingedrungenen Luft (denn 1000 CC. trockener Luft von 0°C. und Normaldruck wiegen 1,29366 Grm.), und da auch Kohlensäure und Wasser gewogen worden ist, so lässt sich jetzt deren Menge in Gewichtsprocenten, oder, wenn man sämmtliche Gewichte auf Volumina berechnet, auch in Volumprocenten ausdrücken.

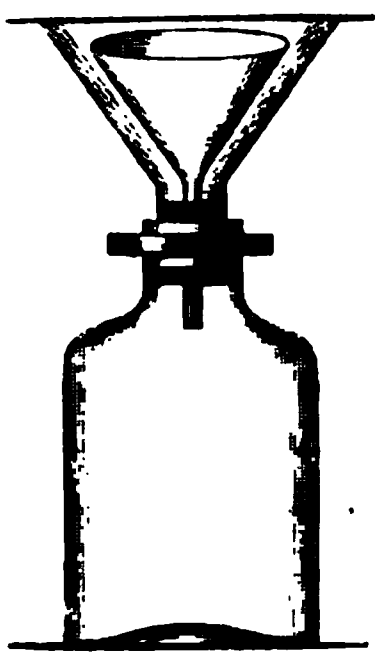
Da Gewicht und Volumen der Absorptionsapparate im Verhältniss zu den Gewichtszunahmen, welche sie erfahren, gross sind, so muss man mindestens 25,000 CC. Luft hindurchsaugen, auch beim Wägen den Luftinhalt des Gehäuses der Wage durch grössere Chlorcalciummengen möglichst trocken erhalten und die Apparate erst längere Zeit daselbst lassen, bevor man wägt. Im andern Falle entstehen, namentlich bei der Kohlensäure, deren Menge im Durchschnitt 10 Mal geringer ist als die des Wasserdampfs, bedeutende Fehler, vergl. Hlasiwetz (a. a. O.).

Zur genauen Bestimmung der Kohlensäure eignet sich daher weit besser das Verfahren, welches von Fr. Mohr vorgeschlagen und von H. von Gilm *) angewandt und genau geprüft worden ist. Man saugt mittelst eines mindestens 30 Liter fassenden Aspirators, welcher wie der

*) Chem. Centralbl. 1857, S. 760.

in Fig. 143 abgebildete eingerichtet ist, aber in einer dritten Oeffnung noch einen kleinen Manometer trägt, Luft durch eine 1 Meter lange, etwa 15 Millimeter weite Glasröhre. Dieselbe ist am unteren Ende in einem Winkel von 140 bis 150° gebogen, oben in eine dünne Röhre ausgezogen. Man füllt sie bis über die Hälfte mit groben Glasstücken und vollkommen klarem Barytwasser und befestigt sie so, dass der lange Theil des Rohres in einem Winkel von 8 bis 10° zu der Horizontalen geneigt ist. Die zu untersuchende Luft wird am nicht ausgezogenen Ende des Rohres durch eine mittelst eines Korks eingesetzte enge Glasröhre eingeführt. Zwischen dieser Absorptionsröhre und dem Aspirator sind zwei Kölbchen mit Barytwasser eingefügt, zur Controle, dass alle Kohlensäure in dem Absorptionsrohre zurückgehalten worden ist. — Nachdem etwa 60 Liter Luft langsam durchgesogen sind, wird der in der Absorptionsröhre gebildete kohlensaure Baryt bei Abschluss der Luft abfiltrirt und die Röhre wie der Filterinhalt zuerst mit destillirtem Wasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt ist, dann mit ausgekochtem reinem Wasser ausgewaschen. Schliesslich wird der noch in der Röhre, wie der auf dem Filter befindliche kohlensaure Baryt in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, das Chlor des entstandenen Chlorbaryums nach §. 141. b. α. bestimmt und für je 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung gebracht. — Wie leicht zu ersehen, kann man auch den Barytgehalt der salzsauren Lösung durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmen. — Zum Abfiltriren des kohlensauren Barytes bedient sich Gilm eines Doppeltrichters (Fig. 144.); der innere Kork hat ausser der Bohrung für den Trichter noch eine seitliche Spalte, um die Luft des äusseren Trichters und der Flasche communiciren zu lassen.

Fig. 144.



Da bei der beschriebenen Absorptions-Vorrichtung die Luft eine Flüssigkeitssäule durchbrechen muss, so ist der Manometer zur Feststellung des wahren Luftvolumens erforderlich, sein Stand wird von dem herrschenden Barometerstande abgezogen.

Ein anderes, rasch und leicht ausführbares und dabei hinlänglich genaues Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft, ist neuerdings von Pettenkofer *) angegeben worden.

Man füllt eine trockene Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von etwa 6 Liter Inhalt (deren Capacität genau bestimmt ist) mittelst eines Blasebalges mit der zu untersuchenden Luft, setzt 45 CC. klares Kalkwasser, dessen Gehalt durch Titriren mit Oxalsäure festgestellt worden ist, hinzu und schwenkt die Flasche, ohne heftiges Schütteln,

*) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, 2. Aufl. Bd. II, S. 445.

zuweilen so, dass das Kalkwasser sich auf den Wandungen ausbreitet. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Kohlensäure vollständig absorbirt. Man giesst jetzt das trübe Kalkwasser in einen Cylinder, lässt es bei gutem Verschluss sich absetzen, nimmt 30 CC. der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus, titrirt mit Oxalsäurelösung, multiplicirt das verbrauchte Volumen derselben mit 1,5 (weil man von den ursprünglichen 45 CC. nur 30 CC. zu diesem Versuche genommen hat), zieht die so gefundene Zahl von der bei Titrirung von 45 CC. des frischen Kalkwassers erhaltenen ab und erfährt aus der Differenz die Menge des in kohlensauren Kalk übergegangenen Kalks, folglich die Menge der Kohlensäure. Ist die Luft ganz ungewöhnlich reich an Kohlensäure, so steigert man die Menge des Kalkwassers entsprechend. — Zum Titriren bedient sich Pettenkofer einer Oxalsäurelösung, welche bei 17,5° C. 2,250 Grm. krystallisirte Oxalsäure im Liter enthält. 1 CC. dieser Lösung sättigt 0,001 Grm. Kalk. Den Punkt der Neutralität erkennt man am genauesten, wenn man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Curcumapapier bringt und beobachtet, ob sich an der Peripherie des Tropfens noch eine braune Färbung zeigt.

B. Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs.

§. 267.

Im Hinblick auf das oben Gesagte nehme ich von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft hier nur eine einzige und zwar das Verfahren von Liebig *) auf.

Dasselbe gründet sich auf die von Chevreul und von Döbereiner gemachte Beobachtung, dass Pyrogallussäure in alkalischen Lösungen ein mächtiges Bestreben hat, Sauerstoff zu absorbiren.

1. Man füllt eine 30 CC. fassende, in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ CC. getheilte starke Messröhre zu $^2/_3$ mit der zu untersuchenden Luft. Der übrige Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt und durch solches gesperrt. Letzteres befindet sich in einem hohen oben erweiterten Cylinder (Fig. 114, S. 504.).

2. Man misst das abgeschlossene Luftvolumen (§. 12). — Soll in demselben die Kohlensäure bestimmt werden, was nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit geschehen kann, wenn die Quantität derselben einige Procente beträgt, so trocknet man zunächst die Luft durch eine eingebrachte Chlorcalciumkugel (§. 16.) und misst dann wieder. Soll die Kohlensäure nicht bestimmt werden, so bleibt diese Operation weg. — Man bringt nun mit Hülfe einer Pipette mit aufwärts gekrümmter Spitze

*) Annal. d. Chem. u. Pharm 77, 107.

(Fig. 145) $^1/_{40}$ bis $^1/_{50}$ des Volumens der Luft Kalilauge von 1,4 specif. Gewicht (1 Thl. trockenes Kalihydrat auf 2 Thle. Wasser) in die Messröhre, vertheilt durch rasches Auf- und Niederbewegen derselben die Kalilauge über die ganze innere Fläche der Röhre (Seite 505) und liest, wenn keine Raumverminderung mehr erfolgt, die Volumabnahme ab. War die Luft vorher durch Chlorcalcium getrocknet, so giebt das verschwundene Luftvolumen die Kohlensäuremenge in der Luft an, im anderen Falle deswegen nicht, weil die starke Kalilauge Wasserdampf absorbirt.

Fig. 145.

3. Nachdem die Kohlensäure entfernt ist, bringt man in dieselbe Röhre, vermittelst einer zweiten ähnlichen Pipette, eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält *), und zwar die Hälfte von dem Volumen der Kalilauge. Man verfährt wie vorher bei der Bestimmung der Kohlensäure, d. h. man sucht durch Schütteln die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Oberfläche der Messröhre zu verbreiten, und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückgebliebenen Stickstoffes.

4. Durch die Mischung der Pyrogallussäure-Lösung mit der Kalilauge wird diese verdünnt, und es entsteht ein Fehler durch die Veränderung ihrer Tension; aber derselbe ist so klein, dass er ohne bestimmbaren Einfluss auf das Resultat ist. Derselbe lässt sich übrigens leicht beseitigen, wenn man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäurelösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat in die Röhre bringt.

5. Eine Ungenauigkeit geht ferner bei dem beschriebenen Verfahren daraus hervor, dass, wegen der Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wänden der Messröhre, die Gasvolumina nicht absolut genau abgelesen werden können. Bei vergleichenden Analysen lässt sich der Einfluss dieser Fehlerquelle ziemlich vollständig beseitigen, wenn man nahezu gleiche Luftvolumina der Analyse unterwirft **).

6. Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate der beschriebenen Methode ist trotz der genannten kleinen Fehlerquellen in hohem Grade befriedigend. Bei elf Analysen, welche Liebig angeführt hat, sind die grössten Differenzen im Sauerstoffgehalt 20,75 bis 21,08. Die angeführten Zahlen drücken das Resultat, aus wie es gefunden wurde, ohne alle Correctionen.

*) Eine besonders vortheilhafte Methode zur Darstellung der Pyrogallussäure hat Liebig neuerdings angegeben. (Annal. d Chem. u. Pharm. 101. 47.)

**) Es ist bereits Seite 593 angeführt worden, dass Bunsen die Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffes in der Weise anwendet, dass er eine Papiermachékugel mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali tränkt und diese, befestigt an einem Platindraht, in das Gasgemenge einschiebt. Durch diese Art der Anwendung wird die in 5. genannte Fehlerquelle beseitigt.

Dritte Abtheilung.

Uebungsaufgaben.

Ich habe im Folgenden 52 Uebungsbeispiele mitgetheilt, welche mir zur Erlernung der Theorie und Praxis der quantitativen chemischen Analyse besonders geeignet scheinen. Es sind fast genau dieselben, welche ich in den letzten Semestern in meinem Laboratorium vorgelegt habe; ich kann es daher mit Zuversicht aussprechen, dass sie alle gut ausführbar sind, sowie dass sich die Reihenfolge der Aufgaben praktisch bewährt hat. In Bezug auf letztere weichen die Beispiele von denen der dritten Auflage wesentlich ab. In dieser gab ich erst nur Aufgaben aus der Gewichtsanalyse und liess dann die aus der Maassanalyse in ununterbrochener Reihe folgen, jetzt dagegen lasse ich zwar mit Gewichtsanalysen anfangen, schiebe aber bald schon zwischen diese einzelne Maassanalysen ein. Durch diesen Wechsel wird die Einförmigkeit der gewichtsanalytischen Operationen auf eine nützliche Weise unterbrochen, — dem übereilten Arbeiten, wozu anhaltendes Operiren auf maassanalytischem Wege Anfänger leicht verlockt, wirksam vorgebeugt, — die Erkenntniss rechtzeitig geweckt, dass auf dem Gebiete der Analyse sehr verschiedene Wege zum Ziele führen können und der Geist angeregt zur Vergleichung und kritischen Beurtheilung der verschiedenen Methoden.

Bei der Auswahl der Beispiele hatte ich zunächst im Auge, dass die meisten, namentlich aber die ersteren, eine absolut genaue Controle der Resultate zulassen. Diese Sache ist für den die Analyse Erlernenden von höchstem Belang, da bei dem Betreiben der quantitativen Analyse ein gewisses Selbstvertrauen vor Allem erweckt werden muss. Ein solches in dem Sinne, wie ich es meine, kann nun auf keine andere Weise entstehen, als wenn man sich selbst zu überzeugen vermag, inwieweit die gefundenen Resultate mit der Wahrheit übereinkommen. —

Eine völlig genaue Controle ist aber nur dann möglich, wenn der Analysirende die zu untersuchende Substanz aus den abgewogenen Bestandtheilen selbst zusammensetzt, oder wenn er reine Salze von bekannter Zusammensetzung untersucht. — Erst wenn sich der Schüler bei Analyse solcher Substanzen das nöthige Selbstvertrauen erworben hat, lasse ich ihn zur Analyse von Mineralien oder Industrieproducten übergehen, bei denen eine so scharfe Controle nicht möglich ist.

[illegible]

[illegible] und deswegen mi[illegible]
[illegible]tigkeit ist, als be[illegible]
[illegible] erfernt, wenn man [illegible]
[illegible] lange bis man mit [illegible]
[illegible] man [illegible] neue Substan[illegible]

[illegible] nun gerade meine Mein[illegible]
[illegible]machen müsse: denn es bi[illegible]
[illegible]rung ist, wie lange Jem[illegible]
[illegible] und an welcher kann [illegible]
[illegible] bestimmt und alle M[illegible]
[illegible] warnen zu müssen
[illegible] nicht zu irrig na[illegible]
[illegible] in der Chemie über[illegible]
[illegible] einigermaassen fest [illegible]
[illegible] zu beobachten Gelegen[illegible]
[illegible] Gemische auf hohlem Gru[illegible]

Beispiele.

·ache Bestimmungen auf gewichtsanalytischem ·, zur Erlernung der gewöhnlicheren analytischen Operationen.

1. Eisen.

Wäge auf einem Uhrglase etwa 0,3 Grm. feinen Klavierdraht, löse in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure. Die Säuren werden ·was mit Wasser verdünnt.

Die Auflösung wird in einer mittelgrossen Kochflasche vorgenommen, ·elche mit einem Uhrglase bedeckt wird. — Wenn sie erfolgt ist, und lie Farbe der Lösung zeigt, dass alles Eisen als Oxyd gelöst ist (andernfalls müsste noch etwas Salpetersäure zugesetzt werden), spült man das Uhrglas ab, verdünnt, erhitzt zum beginnenden Sieden, setzt Ammon im mässigen Ueberschuss zu, filtrirt etc. (Vergl. §. 113. 1. a.) Nach dem Wägen löse man das Eisenoxyd durch Digestion mit rauchender Salzsäure, um zu erfahren, ob es nicht etwas Kieselsäure enthält, welche nöthigenfalls zu bestimmen und vom Gewichte des Eisenoxyds abzuziehen wäre.

Das Aufschreiben geschieht am besten so, wie ich es im folgenden Beispiele ein für alle Mal angebe:

Uhrglas + Eisen	10,3192
„ leer	9,9750
Eisen	0,3442.
Tiegel + Eisenoxyd	17,0673
„ leer	16,5761
	0,4912
Filterasche Nr. 2	0,0012
Eisenoxyd .	0,4900 =
Eisen 0,343 = 99,65 Proc.	

2. Essigsaures Bleioxyd.

Bleioxydbestimmung. Die in einem Porzellanmörser zerriebenen trockenen und unverwitterten Krystalle presse zwischen Fliesspapier, bis erneute Blätter nicht mehr feucht werden. —

a. Wäge etwa 1 Grm. ab, löse in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und verfahre genau nach §. 116. 1. a. α.

b. Wäge etwa 1 Grm. ab und verfahre genau nach 116. 5. (Dulk'sche Modification des Berzelius'schen Verfahrens).

PbO	1394,64	111,57	58,85
$\bar{A}$	637,50	51,00	26,91
3 aq.	337,50	27,00	14,24
	2369,64	189,57	100,00

3. Arsenige Säure.

Löse etwa 0,4 Grm. reine arsenige Säure in Stückchen in einer mit einem Glasstopfen verschliessbaren mittelgrossen Flasche in etwas Natronlauge durch Digestion auf dem Wasserbade auf, verdünne mit wenig Wasser, füge Chlorwasserstoffsäure zu bis zum Vorwalten und fülle dann die Flasche mit klarem Schwefelwasserstoffwasser fast voll. Setze den Stopfen auf und schüttele. Waltet der Schwefelwasserstoff vor, so ist die Fällung beendigt, ist dies nicht der Fall, so leite Schwefelwasserstoffgas ein, bis dasselbe vorwaltet, und verfahre im Uebrigen genau nach §. 127. 4.

As	937,5	75	75,76
O_3	300,0	24	24,24
	1237,5	99	100,00

4. Kalialaun.

Thonerdebestimmung. Presse reinen zerriebenen Kalialaun zwischen Fliesspapier, wäge etwa 2 Grm. ab, löse in Wasser und bestimme die Thonerde genau nach §. 105. a.

KO	588,86	47,11	9,93
Al_2O_3	640,84	51,26	10,81
$4\,SO_3$	2000,00	160,00	33,73
24 HO	2700,00	216,00	45,53
	5929,70	474,37	100,00.

5. Krystallisirte schwefelsaure Magnesia.

Magnesiabestimmung. Zerreibe und trockne nach §. 26. a., löse 1 bis 2 Grm. in Wasser und bestimme die Magnesia nach §. 104. 2.

MgO	250,19	20	16,26
SO_3	500,00	40	32,52
7 aq.	787,50	63	51,22
	1537,69	123	100,00.

6. Chlornatrium.

Chlorbestimmung. Schmelze reines Chlornatrium im Platintiegel, giesse auf einen Porzellanscherben aus, zerklopfe noch heiss in gröbere Stückchen, welche in einem fest zu verkorkenden Glasröhrchen aufgehoben werden. — Löse etwa 0,4 Grm. und bestimme das Chlor nach §. 141. I. a.

(Berechnete procentische Zusammensetzung siehe §. 69.)

B. Vollständige Analyse von Salzen auf gewichtsanalytischem Wege, Berechnung ihrer Formeln aus den erhaltenen Resultaten (§. 202 u. f.).

7. Kohlensaurer Kalk.

Erhitze reinen kohlensauren Kalk in Pulverform (sei es reinen Kalkspath oder künstlich dargestellten) in einem Platintiegel gelinde.

a. *Kalkbestimmung.* Löse in einem zu bedeckenden Becherglase etwa 1 Grm. in verdünnter Salzsäure, erwärme gelinde bis die Kohlensäure entwichen ist und bestimme den Kalk nach §. 103. 2. b.

b. *Kohlensäurebestimmung.* Bestimme in etwa 0,8 Grm. die Kohlensäure nach §. 139. II. d.

Zusammensetzung siehe §. 73.

8. Kupfervitriol.

Derselbe soll ganz vollständig analysirt werden.

Die reinen Krystalle zerreibe im Porzellanmörser und presse sie zwischen Fliesspapier.

a. *Bestimmung des Krystallwassers.* Wäge eine Kugelröhre leer, bringe soviel Kupfervitriol in die Kugel, dass dieselbe halb gefüllt ist *),

*) Das Füllen geschieht, indem man in den einen Röhrenansatz einen mit Papier umwickelten Glasstab bis zur Lugel einschiebt, dann durch die andere Röhre einfüllt. Nachdem man die Kugelröhre wieder in wagerechte Richtung gebracht und aufgeklopft hat, zieht man den Glasstab heraus und reinigt die Röhrenansätze, wenn nöthig, mittelst einer Federfahne.

wäge sie wieder, lege sie quer durch ein Luftbad, in dessen Wänden Oeffnungen sind (Fig. 33) und verfahre nach Seite 54 und 55. Wenn bei 120 bis 140° C. kein Wasser mehr entweicht, und wiederholte Wägungen der Kugelröhre constante Resultate geliefert haben, ist die Gewichtsabnahme der Kugelröhre gleich dem Krystallwasser des Kupfervitriols. — Statt der Kugelröhre kann man auch eine gewöhnliche weitere Glasröhre anwenden, den Kupfervitriol in einem Schiffchen in diese schieben und darin wie angegeben erhitzen. Um zu verhüten, dass der entwässerte Kupfervitriol während des Wägens Wasser anzieht, schiebt man das Schiffchen in eine kleine, mit einem Kork verschlossene Röhre, welche vorher und nachher mitgewogen wird.

b. *Bestimmung des Halhydratwassers.* Setze denselben Versuch weiter fort, während die Temperatur auf 250 bis 260° erhalten wird. Die hierbei erfolgende Gewichtsabnahme giebt die Menge des fester gebundenen Halhydratwassers an.

c. *Bestimmung der Schwefelsäure.* In einer neuen Portion des Kupfervitriols (etwa 1,5 Grm.) bestimme die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

d. *Bestimmung des Kupferoxyds.* In etwa 1,5 Grm. bestimme das Kupferoxyd nach §. 119. 1. a. *α*.

CuO	496,0	39,68	31,83
SO_3	500,0	40,00	32,08
HO	112,5	9,00	7,22
4 aq.	450,0	36,00	28,87
	1558,5	124,68	100,00.

9. Krystallisirtes phosphorsaures Natron.

a. *Bestimmung des Krystallwassers.* Man erhitze etwa 1 Grm. im Platintiegel langsam und mässig, nicht bis zum sichtbaren Glühen, und bestimme so das Krystallwasser.

b. *Bestimmung des Constitutionswassers*, durch Glühen des in a. gewonnenen Rückstandes.

c. *Bestimmung des Natrons und der Phosphorsäure.* Man behandelt den in b. gewonnenen Rückstand nach §. 135. a. *γ*.

d. *Controlbestimmung der Phosphorsäure.* Man verfährt mit 1,5 bis 2 Grm. nach §. 134. I. b. *α*.

PO_5	887,50	71,00	19,83
2 NaO	774,88	62,00	17,32
HO	112,50	9,00	2,51
24 aq.	2700,00	216,00	60,34
	4474,88	358,00	100,00.

10. Phosphorsaure Ammonmagnesia.

Trockne im Exsiccator (§. 27, letzter Satz).

a. *Wasser und Ammon.* Glühe etwa 1 Grm. und bestimme den Gewichtsverlust.

b. *Ammon*, in etwa 1 Grm. nach §. 99. 2. (Verfahren *β*.)

c. *Phosphorsäure*, in etwa 1 Grm. nach §. 134. c. und in etwa 0,5 Grm. nach §. 134. b. *β*.

d. *Magnesia*, in etwa 1 Grm. nach §. 135. d.

PO_5	887,50	71,00	28,98
$2MgO$	500,38	40,00	16,33
NH_4O	325,06	26,00	10,61
12 aq.	1350,00	108,00	44,08
	3062,94	245,00	100,00.

11. Zinnober.

Zerreibe fein, trockne bei 100° C.

a. *Schwefelbestimmung.* Etwa 0,5 Grm. übergiesse in einem kleinen Kolben mit starker Salzsäure, füge dann und wann chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, lasse längere Zeit bei sehr gelinder Wärme unter einem guten Dunstabzug einwirken und verfahre überhaupt nach S. 363. *β*.

b. *Quecksilberbestimmung.* Löse etwa 0,5 Grm. wie zuvor, verdünne, lasse an einem gelinde warmen Ort stehen, bis der Geruch nach Chlor ziemlich verschwunden, filtrire wenn nöthig, füge Ammon im Ueberschuss zu, erwärme längere Zeit gelinde, füge Salzsäure zu, bis sich der entstandene weisse Niederschlag von Quecksilberchlorid-Quecksilberamid wieder gelöst hat, und verfahre dann mit der nun nicht mehr nach Chlor riechenden Lösung nach §. 118. 3.

Procentische Zusammensetzung siehe §. 84. c.

12. Krystallisirter Gyps.

Wähle reinen natürlichen krystallisirten Gyps, zerreibe, trockne im Exsiccator (§. 27.).

a. *Wasserbestimmung*, nach §. 35. a. *α*.

b. *Schwefelsäure- und Kalkbestimmung* (§. 132. II. b. *α*.).

[illegible]	[illegible]	[illegible]	32,56
[illegible]	[illegible]	40	46,51
[illegible]	225	18	20,93
	1075	96	100,00.

[illegible] Trennung von je zwei Basen oder Säuren, sowie Bestimmungen auf maassanalytischem Wege.

13. Trennung des Eisens von Mangan.

Löse etwa 0,5 Grm. feinen Klavierdraht und etwa eben so viel reines zuvor geglühtes Manganoxyduloxyd (Darstellung siehe §. 109. 1.) in Salzsäure, erhitze mit etwas Salpetersäure und trenne beide mit essigsaurem Natron, §. 160 (50). Die Bestimmung des Mangans geschieht nach §. 109. 1. a.

14. Maassanalytische Bestimmung des Eisens mit Chamäleonlösung.

a. *Bestimmung des Gehaltes der Chamäleonlösung*:

α. mit metallischem Eisen, §. 112. 2. a. aa.;

β. mit schwefelsaurem Eisenoxydulammon, daselbst bb.;

γ. mit Oxalsäure, daselbst cc.

b. *Eisenbestimmung in einem Brauneisenstein* (§. 240.).

15. Bestimmung der Salpetersäure im salpetersauren Kali.

[illegible] bei 100° C. — Verfahren §. 149. II. a. α.
([illegible] siehe Zusammensetzung siehe §. 68. b.)

16. Trennung der Magnesia von Natron.

Wäge etwa 0,1 Grm. reine, frisch geglühte Magnesia*) und etwa 0,1 Grm. reines geschmolzenes Chlornatrium ab, löse in verdünnter Salzsäure und trenne mit Oxalsäure nach §. 153 (18).

*) Man erhält solche am leichtesten rein durch Erhitzen von reiner oxalsaurer Magnesia (F. Schulze).

17. Trennung des Kalis vom Natron.

Nimm zerriebenes krystallisirtes weinsteinsaures Natronkali (Seignettesalz), presse es, wäge etwa 1,5 Grm. ab, erhitze in einem Platintiegel zuerst sehr gelinde, später bis zum Glühen und vollständigen Verbrennen der ausgeschiedenen Kohle. Löse den Rückstand in Wasser, bestimme die Alkalien zusammen als Chlormetalle (§. 97. 3.), trenne sie mit Platinchlorid, §. 152 (1) und berechne schliesslich aus den erhaltenen Resultaten die Menge des Kalis und Natrons im Seignettesalz.

KO	588,86	47,11	16,70
NaO	387,44	31,00	10,99
$C_8H_4O_{10}$	1650,00	132,00	46,79
8 aq.	900,00	72,00	25,52
	3526,30	282,11	100,00.

18. Maassanalytische Bestimmung des Chlors in Chlormetallen.

a. Bereitung und Prüfung der Kochsalz- und Silberlösung (§. 141. I. b. α.).

b. Indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons im Seignettesalz durch maassanalytische Feststellung des Chlorgehaltes der wie in Nr. 17 dargestellten Chloralkalimetalle. Berechnung siehe §. 200. a. β.

19. Trennung des Zinks vom Cadmium.

Wäge etwa 0,4 Grm. reines Cadmiumoxyd und etwa eben so viel reines Zinkoxyd, beide nach frischem Ausglühen, ab, löse in Salzsäure und trenne nach §. 162 (107).

20. Acidimetrie.

a. Darstellung von Normaloxalsäure, von Normalschwefelsäure und von Normalnatronlauge (§. 215).

b. Bestimmung des Gehaltes einer Salzsäure aus ihrem specifischen Gewichte (Seite 580 und 607).

c. Bestimmung des Gehaltes derselben Salzsäure durch Titriren (§. 215).

d. Bestimmung des Gehaltes eines gefärbten Essigs an freier Säure durch Titriren (Anwendung von Reagenspapieren).

e. Darstellung einer ammoniakalischen Kupferlösung (§. 216), Feststellung ihres Titres mit Hülfe der Normalschwefelsäure, Anwendung der Kupferlösung zur Ermittelung des Gehaltes der in b. und c. verwandten Salzsäure, etwa nach Zusatz einer beliebigen Menge neutralen schwefelsauren Zinkoxyds.

21. Alkalimetrie.

a. Darstellung der Probesäure nach Descroizilles und Gay-Lussac (§. 219).

b. Gehaltsbestimmung einer käuflichen, durch gelindes Glühen entwässerten Potasche,

α. nach Descroizilles und Gay-Lussac c. (§. 219);

β. nach Mohr (§. 220).

22. Bestimmung des Ammoniaks.

Behandle etwa 0,8 Grm. Salmiak nach §. 99. 3. a. (Procentische Zusammensetzung siehe §. 70).

23. Trennung des Quecksilbers von Blei.

Löse etwa 0,5 Grm. Quecksilberchlorid und etwa 1 Grm. krystallisirten Bleizucker und trenne nach §. 163 (132. 133).

24. Trennung des Jods von Chlor.

a. Löse etwa 0,2 Grm. Jodkalium und etwa 0,6 Grm. Chlornatrium und bestimme den Gehalt des Gemenges an Chlor und Jod nach §. 169 (222), Berechnung §. 200. c.

b. Bestimme in einem ähnlichen Gemenge Jod und Chlor nach §. 169 (225).

D. Analyse von Legirungen, Mineralien, Industrieprodukten etc. auf gewichts- und maassanalytischem Wege.

25. Analyse des Messings.

Das Messing besteht bekanntlich aus 25 bis 35 Proc. Zink und 65

s 75 Proc. Kupfer. Ausserdem enthält es in der Regel noch kleine engen von Zinn und Blei.

a. Löse etwa 2 Grm. in Salpetersäure. (Von letzterer ist nicht mehr ı nehmen, als gerade nöthig, denn aller Ueberschuss muss wieder verampft werden.)

Bleibt ein unlöslicher Rückstand (Zinnoxyd), so ist derselbe — nachem die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt worden ist — abzufiltriren, . 164 (148). — Zum Filtrat, oder — wenn die Menge des Zinns zu geing war — direct zur Lösung, füge etwa 20 CC. verdünnte Schwefeläure, verdampfe auf dem Wasserbade zur Trockne, setze 50 CC. Wasser zu und erwärme. Bleibt ein Rückstand (schwefelsaures Bleioxyd) ungeöst, so ist derselbe abzufiltriren und nach §. 116. 2. zu bestimmen. Im Filtrate bewerkstelligt man die Trennung des Kupfers vom Zink mit unterschwefligsaurem Natron, §. 162 (112).

b. Bestimme in etwa 1 Grm., nach Abscheidung des Zinns und Bleies wie in a, das Kupfer nach §. 119. 2.

26. Analyse des Schnelllothes (Zinn und Blei).

Uebergiesse etwa 1,5 Grm. der in kleine Stückchen zerschnittenen Legirung in einem Kolben mit gewöhnlicher Salpetersäure und verfahre zur Abscheidung und Bestimmung des Zinns nach §. 164 (148).

Das Filtrat versetze in einer Porzellanschale mit reiner verdünnter Schwefelsäure, verdampfe die Salpetersäure auf dem Wasserbade und verfahre mit dem erhaltenen schwefelsauren Bleioxyd nach §. 116. 2. Enthält die Legirung noch andere Metalle, so finden sich diese in der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit, weshalb man dieselbe mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu prüfen hat.

27. Analyse des Werksilbers (Silber und Kupfer).

Maassanalytische Bestimmung des Silbers darin (§. 115. 5).

28. Analyse eines Dolomits.

Nach §. 237.

29. Maassanalytische Bestimmung des Kalks im Kalkspath.

Nach §. 223.

30. Analyse des Feldspathes.

a. Aufschliessung mit kohlensaurem Natron (§. 140. II. b.), Abscheidung der Kieselsäure, Trennung der Thonerde von der meist vorhandenen geringen Menge Eisenoxyd nach beliebiger Methode (§. 160).

b. Aufschliessung mit Fluorwasserstoff (§. 140. II. b. β.), Bestimmung des Kalis. Nachdem man mit Schwefelsäure verdampft und den Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgelöst hat, fügt man vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann — ohne zuvor abzufiltriren — kohlensaures Ammon und Ammon. Man lässt in der Kälte absetzen, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, glüht den Rückstand, um die Ammonsalze zu entfernen, löst in Wasser, fügt von Neuem etwas reines und kohlensaures Ammon zu, um den noch vorhandenen Rest des Baryts niederzuschlagen, und bestimmt endlich das Kali nach §. 97. 3.

31. Analyse des Bleiglanzes.

a. Bestimmung des Schwefels, Bleies, Eisens etc. nach §. 242.

b. Bestimmung des Silbers im Bleiglanz durch Cupellation (§. 243).

32. Analyse eines gemengten Silicates.

Nach §. 235. Specieller Plan selbst zu entwerfen.

33. Analyse eines Thones.

Nach §. 236.

34. Analyse eines Mineralwassers.

Nach §. 206 bis 213. — Der Lehrzweck wird erreicht, wenn auch die Bestimmung der in kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile unausgeführt bleibt.

35. Analyse einer Pflanzenasche.

Nach §. 249 bis 256.

36. Analyse einer Acker- oder Walderde.

Nach §. 257 bis 259.

37. Gehaltsbestimmung des Chlorkalks (§. 224).

a. Nach Penot (§. 227).
b. Nach Bunsen.

α. Darstellung der Jodlösung, §. 146.
β. Feststellung ihres Gehaltes,

aa. mit reinem Jod (Seite 347),
bb. mit chromsaurem Kali (Seite 348).

γ. Prüfung des Chlorkalks (Seite 636. D.).

38. Gehaltsbestimmung des Braunsteins (§. 229).

a. Nach Fresenius und Will (§. 230. A.),
b. Nach Bunsen (§. 230. B.),
c. Mit Eisen (§. 230. C.).

39. Analyse des Schiesspulvers.

Nach §. 234.

40. Bestimmung des Zuckergehaltes einer Frucht, des Honigs, der Milch oder dergl.

Nach §. 247 ff.

E. Bestimmung der Löslichkeit von Salzen.

41. Bestimmung der Löslichkeit des Kochsalzes.

a. *Bei Siedhitze.* Man löst völlig reines, gepulvertes Chlornatrium mit destillirtem Wasser in einem Glaskolben, erhitzt zum Kochen und erhält darin, bis sich ein Theil des Salzes ausgeschieden hat. Alsdann filtrirt man durch einen mit kochendem Wasser umgebenen und mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter möglichst rasch in einen geräumigen gewogenen Messkolben, verschliesst denselben, sobald einige Unzen Flüssigkeit darin sind, mit einem Korke, lässt erkalten und wägt. Alsdann füllt man den Kolben mit Wasser an bis zur Marke und bestimmt in einem aliquoten Theil der Lösung das Kochsalz durch Abdampfen in einer Platinschale (zweckmässig unter Zusatz von etwas Salmiak, welcher das Decrepitiren beim Glühen einigermaassen verhindert), oder indem man das Chlor bestimmt (§. 141).

b. Bei 14° C. Man lässt die kochend gesättigte Lösung unter häufigem Umschütteln bis auf die genannte Temperatur erkalten und verfährt alsdann wie in a.

100 Thle. Wasser lösen bei	109,7° C.	. .	40,35	Kochsalz.
100 „ „ „ bei	14° C.	. . .	35,87	„

42. Bestimmung der Löslichkeit des Gypses.

a. Bei 100° C.
b. Bei 12° C.

Man digerirt reinen gepulverten schwefelsauren Kalk mit Wasser unter häufigem Umschütteln, zuletzt bei 40—50° C. (bei dieser Temperatur löst er sich am reichlichsten), längere Zeit, giesst alsdann die klare Lösung sammt einigem Niederschlag in zwei verschiedene Kolben ab, und erhitzt den einen Theil längere Zeit zum Kochen, — den anderen lässt man unter häufigem Umschütteln erkalten und bei 12° C. längere Zeit stehen. Nach diesen Operationen filtrirt man und bestimmt in den gewogenen Lösungen den Gyps durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes.

100 Thle. Wasser lösen bei	100° C.	. .	0,217	wasserfreien Gyps
100 „ „ „ bei	12° C.	. .	0,233	„ „

F. Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, und Analyse von Gasgemengen.

43. Bestimmung des Absorptionscoefficienten der schwefligen Säure.

Siehe Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95. Seite 1 und §. 131. 2.

44. Analyse der atmosphärischen Luft.

Nach §. 265 ff.

G. Elementaranalysen und Aequivalentbestimmungen organischer Körper.

45. Analyse des Rohrzuckers.

Man wähle völlig reine, weisse Krystalle. Dieselben werden zerrieben und bei 100° C. getrocknet.

a. Man verbrenne sie mit Kupferoxyd nach Liebig's Verfahren (§. 174 und 175).

b. Man verbrenne sie mit Kupferoxyd nach Bunsen's Verfahren (§. 176).

12 C	900,00	72	42,10
11 H	137,50	11	6,44
11 O	1100,00	88	51,46
	2137,50	171	100,00.

46. Bestimmung des Stickstoffs im krystallisirten Ferrocyankalium.

Zerreibe die völlig reinen Krystalle, trockne das Pulver im Exsiccator (§. 27), bestimme den Stickstoff darin nach §. 186 und 187.

(Die Formel verlangt 19,87 Proc. Stickstoff.)

47. Analyse der Harnsäure (oder einer anderen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden, völlig reinen organischen Substanz).

Trockne reine Harnsäure bei 100° C.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs (§. 183).

b. Bestimmung des Stickstoffs.

α) Nach §. 186 und 187.

β) Nach Dumas (§. 185).

5 C	375	30	35,71
2 N	350	28	33,33
2 H	25	2	2,38
3 O	300	24	28,58
	1050	84	100,00

48. Analyse einer Steinkohle.

a. Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen bei 110° C. (§. 29).

b. Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und der Asche durch Verbrennen einer in einem Porzellanschiffchen enthaltenen Probe im Sauerstoffstrom (§. 179. b). Besondere Vorsichtsmaassregeln wegen des geringen Schwefel- und Stickstoffgehaltes der Steinkohlen sind nicht erforderlich.

c. Bestimmung des Stickstoffs (§. 186 und 187).

d. Bestimmung des Schwefels nach einer der in §. 188 genannten Methoden.

49. Analyse des Terpentinöls.

Dasselbe muss durch Digestion mit geschmolzener völlig entwässert und frisch rectificirt sein. Verfahren §.

5 C	375	30	88,24
4 H	50	4	11,76
	425	34	100,00.

50. Analyse und Aequivalentgewichtsbestimmung Benzoësäure.

Vollständige Analyse des benzoësauren Silberoxyds a. Bestimmung, §. 115. 1 oder 4, — b. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nach beliebiger Methode. Berechnung §. 203. 2.

51. Analyse und Aequivalentgewichtsbestimmung einer organischen Base.

Analyse derselben und ihres Platindoppelsalzes. Berechnung §.

52. Bestimmung des specifischen Gewichts des Camphardampfes.

Verfahren §. 193, Berechnung §. 204.

Anhang.

I. Analytische Belege.

Einfluss von Wasser auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, S. 73).

Eine grosse Flasche wurde mit Wasser gefüllt, welches aus einem kupfernen Dampfapparat mit zinnernem Kühlrohr vorsichtig destillirt war. Dieses Wasser diente zu den sämmtlichen zu 1. gehörigen Versuchen.

a. 300 C. C. in einer Platinschale vorsichtig verdampft, hinterliessen geglühten Rückstand 0,0005 Grm. = 0,0017 pro mille.

b. 600 C. C. wurden in einem weiten Kolben von böhmischem Glas kochend bis beinahe zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine Platinschale gebracht, und der Kolben mit 100 C. C. destillirtem Wasser nachgespült. Nach dem Abdampfen und Glühen blieben Rückstand . . . . . 0,0104 Grm.
Zieht man hiervon ab die dem destillirten Wasser als solchem zukommende Menge mit . . . . . 0,0012 „

so bleiben aus dem Glas aufgenommene Substanz . . . . . 0,0092 „
= 0,0153 pro mille.

Bei weiteren auf dieselbe Art angestellten Versuchen hinterliessen 300 C C. zweimal je 0,0049, einmal 0,0037 Grm.; dies macht im Mittel, berechnet auf 600 C. C. . . . . 0,0090 Grm.
und nach Abzug von . . . . . 0,0012 „

0,0078 „
= 0,013 pro mille.

Man kann somit annehmen, dass 1 Liter Wasser, in Glassgefässen stark eingekocht, etwa 14 Milligramme Glasbestandtheile löst.

c. 600 C. C. wurden in einer Berliner Porzellanschale fast zur Trockne verdampft, im Uebrigen wie in b. behandelt. Erhalten Rückstand 0,0015 Grm.
Zieht man davon ab die dem Wasser als solchem entsprechende Menge mit . . . . . 0,0012 „

so bleibt aus dem Porzellan aufgenommene Substanz . . . . . 0,0003 „
= 0,0005 pro mille.

2. Einfluss von Salzsäure auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, S. 73).

Das in 1. gebrauchte destillirte Wasser wurde mit $^1/_{10}$ reiner Salzsäure versetzt.

a. 300 Grm. in Platin verdampft, hinterliessen 0,002 Grm. Rückstand.

b. 300 Grm. in böhmischem Glas fast zur Trockne gebracht, dann in der Platinschale verdampft, lieferten 0,0019 Rückstand, also hatte die verdünnte Salzsäure das Glas nicht angegriffen.

c. 300 Grm. in Berliner Porzellan verdampft etc., lieferten 0,0036, somit nach Abzug der 0,002, 0,0016, also 0,0053 pro mille.

d. Der in c. angegebene Versuch wiederholt lieferte 0,0034, also nach Abzug von 0,002, 0,0014 = 0,0047 pro mille.

Von Salzsäure wird also Glas weit weniger angegriffen als von Wasser, während Porzellan zu Wasser und verdünnter Salzsäure fast gleiches Verhalten zeigt. Man ersieht daraus, dass die Wirkung des Wassers auf das Glas darin besteht, dass lösliche basisch kieselsaure Salze entstehen.

3. Einfluss von Salmiaklösung auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, S. 73).

In dem in 1. genannten destillirten Wasser wurde $^1/_{10}$ Salmiak gelöst und filtrirt.

a. 300 C. C. in der Platinschale verdampft, hinterliessen 0,006 Grm. fixen Rückstand.

b. 300 C. C. in böhmischem Glas stark eingekocht, dann in Platin zur Trockne gebracht, hinterliessen 0,0179 Grm., davon ab obige 0,006, bleiben aus dem Glas aufgenommene Bestandtheile 0,0119 = 0,0397 pro mille.

c. 300 C. C. auf gleiche Art in Berliner Porzellan behandelt, hinterliessen 0,0178, davon ab obige 0,006, bleiben 0,0118, gleich 0,0393 pro mille.

Also greift Salmiaklösung beim Eindampfen Glas wie Porzellan stark an.

4. Einfluss von kohlensaurer Natronlösung auf Glas- und Porzellangefässe (zu §. 41, S. 73).

In dem in 1. genannten destillirten Wasser wurde $^1/_{10}$ krystallisirtes reines kohlensaures Natron gelöst.

a. 300 C. C. lieferten, mit Salzsäure übersättigt und in Platin zur Trockne verdampft etc., 0,0026 Grm. Kieselsäure, gleich 0,0087 pro mille.

b. 300 C. C. drei Stunden unter Erneuerung des Wassers in Glas gelinde eingekocht bis zu ziemlicher Concentration, lieferten — wie in a. behandelt — 0,1376 Grm., und nach Abzug der in a. erhaltenen 0,0026 Grm. 0,135 Grm. = 0,450 pro mille.

c. 300 C. C. auf die in b. angegebene Weise in Porzellan behandelt, lieferten 0,0099 und nach Abzug der in a. erhaltenen 0,0026 Grm. 0,0073 = 0,0243 pro mille.

Somit wird Glas sehr stark, Porzellan noch sehr merklich von kochender kohlensaurer Natronlösung angegriffen.

5. Aus Glasgefässen destillirtes Wasser (zu §. 56. 1).

42,41 Grm. aus einem hohen Kolben mit Liebig'schem Kühlapparat höchst vorsichtig destillirtes Wasser hinterliessen, in einer Platinschale abgedampft, 0,0018 geglühten Rückstand, d. i. $\frac{1}{23561}$.

6. Schwefelsaures Kali und Alkohol (zu §. 68. a.).

a. Geglühtes reines schwefelsaures Kali mit absolutem Alkohol unter häufigem Schütteln einige Tage kalt digerirt, lieferte ein Filtrat, welches, mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum versetzt, am Anfang völlig klar blieb und erst nach längerer Zeit ein schwaches Opalisiren zeigte. Beim Abdampfen zur Trockne blieb ein sehr geringer, aber immerhin deutlich auf Schwefelsäure reagirender Rückstand.

b. Dasselbe Salz in gleicher Weise unter Zusatz von etwas reiner concentrirter Schwefelsäure behandelt, lieferte ein Filtrat, welches, in Platin verdampft, einen ganz deutlichen, feuerbeständigen Rückstand von schwefelsaurem Kali hinterliess.

7. Verhalten des Chlorkaliums an der Luft und beim Erhitzen (§. 68. c.).

0,9727 Grm. geglühtes (nicht geschmolzenes) reines Chlorkalium verloren, 10 Minuten in einem offenen Platinschälchen in dunkler Rothglühhitze erhalten, 0,0007 Grm., — weitere 10 Minuten bei derselben Temperatur erhalten, blieb das Gewicht völlig gleich. — Zum hellen Rothglühen erhitzt, bis halb geschmolzen, nahm das Salz um 0,0009 Grm. weiter ab, — sehr stark geglüht, bis ganz geschmolzen, verlor es weitere 0,0034 Grm. — An der Luft stehend hatte dasselbe nach 18 Stunden an Gewicht nicht im mindesten zugenommen.

8. Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol (zu §. 68. d.).

a. *Bei Abwesenheit von freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges völlig reines, frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Alkohol von 97,5 Proc. 6 Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15 bis 20° C. digerirt. — 72,5 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliessen, in einer Platinschale verdampft, 0,0060 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand. Sonach erfordert 1 Thl. Kaliumplatinchlorid zur Lösung 12083 Theile.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 Proc. gemacht. Das Filtrat war so gut wie nicht gefärbt. Beim Abdampfen schwärzte es sich ein wenig, daher der Rückstand als Platin bestimmt wurde. — 75,5 Grm. gaben 0,0080 Grm. Platin, entsprechend 0,020 Grm. Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 3775 Thln. Spiritus von 76 Gewichtsprocenten.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 Proc. angestellt. Das Filtrat war sichtbar gelblich. 63,2 Grm. hinterliessen 0,0241 Grm. Platin, entsprechend 0,0600 Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Thl. Kaliumplatinchlorid in 1053 Thln. Weingeist von 55 Proc.

b. *Bei Anwesenheit von freier Salzsäure.*

Frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Spiritus von 76 Proc., dem etwas Salzsäure zugesetzt war, kalt digerirt. — 67 Grm. Lösung (dieselbe war gelblich gefärbt) hinterliessen 0,0146 Grm. Platin, welche entsprechen 0,0365 Grm. Kaliumplatinchlorid. — Demnach löste sich 1 Thl. des Doppelsalzes in 1835 Thln. des salzsäurehaltigen Weingeistes.

9. Schwefelsaures Natron und Alkohol (zu §. 69. a.).

Versuche, mit reinem, wasserfreiem schwefelsauren Natron nach der in 6. angegebenen Weise angestellt, zeigten, dass dasselbe sich zu reinem, wie auch

zu schwefelsäurehaltigem Alkohol ebenso wie das schwefelsaure Kali verhalte.

10. Verhalten des geglühten schwefelsauren Natrons an der Luft (zu §. 69. a.).

2,5169 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron nahmen auf einem unbedeckten Uhrglase an einem heissen Sommertag während einiger Minuten an Gewicht nicht zu, — nach 5 Stunden hingegen wogen sie 0,0061 Grm. mehr.

11. Versuche mit salpetersaurem Natron (zu §. 69. b.).

a. 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron nahmen (im April bei heiterem Wetter) in geschmolzenem Zustande in 24 Stunden 0,0006 an Gewicht zu.

b. 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, reine Salpetersäure zugesetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann vorsichtig erhitzt, bis die Masse auf dem Boden anfing zu schmelzen. Nach dem Erkalten gewogen, betrug der Inhalt der Schale 4,5503. — Derselbe wurde nun weiter erhitzt bis zum völligen Schmelzen des Inhalts. Er wog alsdann 4,5474 Grm.

12. Verhalten des Chlornatriums an der Luft (zu §. 69. c.).

4,3281 Grm. chemisch reines, stark geglühtes (nicht geschmolzenes), neben Schwefelsäure erkaltetes Chlornatrium nahmen, ¾ Stunden lang an der (etwas feuchten) Luft stehend, an Gewicht zu um 0,0009 Grm.

13. Verhalten des Chlornatriums beim Glühen für sich und mit Salmiak (zu §. 69. c.).

4,3281 Grm. chemisch reines geglühtes Chlornatrium wurden in einer mittelgrossen Platinschale in Wasser gelöst, reiner Salmiak zugesetzt, abgedampft und gelinde erhitzt, bis scheinbar keine Salmiakdämpfe mehr entwichen. Das Gewicht betrug 4,3334. Nochmals 2 Minuten lang ganz gelinde geglüht, wog das Salz 4,3314. — Kurze Zeit im Rothglühen erhalten, betrug es 4,3275. — 2 Minuten lang im hellen Rothglühen erhalten (man sah weisse Dämpfe entweichen), betrug es 4,3249.

14. Verhalten des Salmiaks beim Abdampfen und Trocknen (zu 70. a.).

0,5625 Grm. reiner, völlig trockner Salmiak wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, im Wasserbade abgedampft und darin völlig getrocknet. Das Gewicht betrug 0,5622 (Verhältniss 100 : 99,94), nochmals ¼ Stunde lang im Wasserbade erhitzt, wog er 0,5612 (Verh. 100 : 99,77) nochmals ¼ Stunde in derselben Temperatur gelassen, wog er 0,5608 (Verh. 100 : 99,69).

15. Löslichkeit des Ammoniumplatinchlorids in Alkohol (zu §. 70. b.).

a. *Bei Abwesenheit freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges völlig reines, frisch gefälltes Ammoniumplatinchlorid wurde mit Alkohol von 97,5 Proc. 6 Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15 bis 20° C. digerirt.

74,3 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliessen, in einer Platinschale verdampft, nach dem Glühen 0,0012 Platin, entsprechend 0,0028 Doppelsalz. — *1 Thl. desselben* erfordert sonach 26535 Thle. Alkohol von obiger Stärke.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 Proc. gemacht. Das ...at zeigte eine sichtbare gelbliche Färbung.

81,75 Grm. hinterliessen 0,0257 Grm. Platin, entsprechend 0,0584 Doppel-... Also löst sich 1 Thl. Platinsalmiak in 1406 Thln. Weingeist von 76 Proc.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 Proc. angestellt. Die ...sung war deutlich gelb. Sie schwärzte sich beim Abdampfen, und 56,5 Grm. ...rselben hinterliessen 0,0364 Platin, entsprechend 0,08272 Doppelsalz, demnach ...tordert 1 Thl. 665 Thle.

b. *Bei Anwesenheit von Salzsäure.*

Der in β. beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, ...ass man dem Weingeist erst etwas Salzsäure zufügte. — 76,5 Grm. hinter-...iessen 0,0501 Grm. Platin = 0,1139 Grm. Platinsalmiak. Demnach hatten ...72 Thle. des angesäuerten Weingeistes 1 Thl. Platinsalmiak gelöst.

16. Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser (zu §. 71. b.)

a. *In kaltem.* Völlig reiner, frisch gefällter BaO, CO_2 5 Tage unter häufigem Umschütteln mit Wasser von 16 bis 20° C. digerirt, lieferte ein Filtrat, welches von Schwefelsäure sogleich, von Ammon erst nach langem Stehen getrübt wurde. 84,82 Grm. Lösung hinterliessen 0,0060 BaO, CO_2. Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 14137 Thln.

b. *In heissem.* Derselbe kohlensaure Baryt, 10 Minuten lang mit reinem destillirten Wasser gekocht, lieferte ein Filtrat, welches dieselben Reactionen zeigte, wie das kalt bereitete, und beim Erkalten vollkommen klar blieb. 84,82 Grm. der heissen Lösung hinterliessen beim Abdampfen 0,0055 Grm. — Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 15421 Thln. kochenden Wassers.

17. Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 71. b.).

Eine Auflösung von chemisch reinem Chlorbaryum wurde mit Ammon und kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 12 Stunden stehen gelassen. — Die abfiltrirte Lösung blieb mit Schwefelsäure vollkommen klar, nach sehr langem Stehen schied sich ein kaum sichtbarer Niederschlag ab. 84,820 Grm. derselben hinterliessen, in einer kleinen Platinschale abgedampft und gelinde geglüht, 0,0006 Grm. — Demnach hatten 141000 Flüssigkeit 1 Thl. Salz gelöst.

18. Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Wasser (zu §. 71. c.).

a. Frisch gefälltes, vollständig ausgewaschenes Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser unter häufigem Umschütteln 4 Tage hindurch kalt digerirt. — Das Filtrat gab mit verdünnter Schwefelsäure sogleich, mit Gypslösung nach 1 bis 2 Secunden sehr sichtbare Trübungen, und nach einigem Stehen Niederschläge. 84,82 Grm. desselben hinterliessen 0,0223 Grm. scharf getrockneten Rückstand, also erforderte 1 Thl. Salz 3802 Thle. Wasser.

b. Frisch gefälltes Kieselfluorbaryum von anderer Bereitung wurde mit Wasser zum Kochen erhitzt und die Lösung erkalten gelassen (wobei sich gelöst gewesenes Salz ausschied). Die mit dem ungelösten Salz alsdann noch lange kalt in Berührung gelassene Flüssigkeit zeigte zu Gypssolution dasselbe Verhalten wie die in a. genannte. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0250. — Demnach erforderte 1 Thl. Salz 3392 Thle. Wasser.

19. Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Salzsäure enthaltendem Wasser (zu §. 71. c.).

a. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, 3 Wochen lang unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure einen ziemlich starken Niederschlag. 84,82 Grm. hinterliessen 0,1155 Grm. scharf getrockneten Rückstand Rechnet man denselben als Kieselfluorbaryum, so kommen auf 1 Thl. 733 Thle Flüssigkeit.

b. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches ganz wenig Salzsäure enthielt, zum Kochen erhitzt. Auf 12° C. erkaltet, hinterliessen 84,82 Grm. des Filtrats 0,1322 Grm. Rückstand. Verhältniss wie 1 : 640.

NB. Die Lösung in Salzsäure erfolgt nicht ohne Zersetzung, wenigstens enthielt der Rückstand, auch nach dem Glühen, ziemlich viel Chlorbaryum.

20. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Wasser (zu §. 72. a.).

a. *Von* 14° C.

84,82 Grm. durch viertägige Digestion von frisch niedergeschlagenem schwefelsauren Strontian mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung hinterliessen 0,0123 Grm. schwefelsauren Strontian, also löst sich 1 Thl. SrO,SO_3 in 6895 Thln. Wasser.

b. *Von* 100° C.

84,82 Grm. durch mehrstündiges Kochen von frisch gefälltem schwefelsauren Strontian mit Wasser bereitete Lösung hinterliessen 0,0088 Grm., also löst sich 1 Thl. SrO, SO_3 in 9638 Thln. kochenden Wassers.

21. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salzsäure und Schwefelsäure enthaltendem Wasser (zu §. 72. a.).

a. 84,82 Grm. durch dreitägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0077 Grm. SrO, SO_3.

b. 42,41 Grm. durch viertägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0036 Grm.

c. Reiner kohlensaurer Strontian wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt und 14 Tage in der Kälte stehen gelassen. 84,82 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0066 Grm.

Nach a.	bedarf	1 Thl.	SrO, SO_3	. . . . .	11016	Thle.
„ b.	„	1 Thl.	„ „	. . . . .	11780	Thle.
„ c.	„	1 Thl.	„ „	. . . . .	12791	Thle.
				Mittel	11862.	

22. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure (zu §. 72. a.).

a. Reiner frisch gefällter schwefelsaurer Strontian wurde mit Salpetersäure von 4,8 Proc. 2 Tage lang kalt digerirt. 150 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,3451 Grm., also löst sich 1 Thl. in 435 Thn. Bei einem zweiten Versuche wurde erhalten 1 : 429, im Mittel 1 : 432.

b. Mit Salzsäure von 8,5 Proc. 2 Tage kalt [illegible] Grm. hinterliessen 0,2115, 100 Grm. hinterliessen ferner 0,210[illegible] im Mittel 1 Thl. schwefelsaurer Strontian in 474 Thln. Salz[illegible]

c. Mit Essigsäure von 15,6 Proc. $\overline{A}$, HO 2 Tage kalt digerirt. 100 Grm. hinterliessen 0,0126, — 100 Grm. hinterliessen ferner 0,0129 Grm., also löst sich 1 Thl. schwefelsaurer Strontian im Mittel in 7843 Thln. obiger Essigsäure.

23. Löslichkeit des kohlensauren Strontians in kaltem Wasser (zu §. 72. b.).

Frisch gefällter, völlig ausgewaschener SrO, CO_2 wurde mit destillirtem Wasser unter häufigem Umschütteln einige Tage lang kalt digerirt. 84,820 Lösung hinterliessen abgedampft 0,0047 geglühten Rückstand. 1 Thl. erfordert somit 18045 Thle. Wasser zur Lösung.

24. Löslichkeit des kohlensauren Strontians in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 72. b.).

Eine andere Portion des in 23. genannten kohlensauren Strontians wurde 4 Wochen lang mit der genannten Flüssigkeit wie in Nro. 23. digerirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0015 Grm. SrO, CO_2, also erfordert 1 Thl. 56545 Thle.

Fällt man Chlorstrontiumlösung mit kohlensaurem Ammon und Ammon nach §. 102. 2. a., so wird das Filtrat nach Zusatz von Alkohol durch Schwefelsäure nicht getrübt.

25. Löslichkeit des CaO, CO_2 in kaltem Wasser (zu §. 73. b.).

Eine wie in 26. heiss bereitete Lösung wurde 4 Wochen unter häufigem Umschütteln mit dem ungelöst gebliebenen Niederschlag kalt digerirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0080 CaO, CO_2, 1 Thl. erfordert demnach 10601 Thle.

26. Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kochendem Wasser (zu §. 73. b.).

Frisch gefällter CaO, CO_2 wurde mit destillirtem Wasser längere Zeit gekocht. 42,4100 Lösung hinterliessen beim Abdampfen und schwachen Glühen des Rückstandes 0,0048 CaO, CO_2, also erfordert 1 Thl. desselben 8834 Thle. siedenden Wassers.

27. Löslichkeit des CaO, CO_2 in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 73. b.).

Reine verdünnte Chlorcalciumlösung wurde mit kohlensaurem Ammon und Ammon gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0013 Grm. CaO, CO_2, also erfordert 1 Thl. 65246 Thle.

28. Verhalten des CaO, CO_2 beim Glühen in einem Platintiegel (zu §. 73. b.).

0,7955 Grm. völlig trockenen kohlensauren Kalkes wurden in einem kleinen und dünnen Platintiegel der allmählich gesteigerten, zuletzt möglichst starken Hitze einer guten Berzelius'schen Lampe ausgesetzt. Der Tiegel war offen und lag schief. Nach der ersten ¼ Stunde wog der Rückstand 0,6482, — nach ½ Stunde 0,6256, — nach 1 Stunde 0,5927, — nach ¾ Stunden ebensoviel. Diess entspricht 74,5 Proc. (berechnet 56,00 Proc. Kalk). Also war noch lange nicht alle CO_2 ausgetrieben.

29. Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten kleesauren Kalkes (zu §. 73. c.).

0,8510 reiner, scharf getrockneter kohlensaurer Kalk, in Salzsäure gelöst, mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt, auf gewogenem Filter bei 100° C. getrocknet bis zu constantem Gewicht, gaben 1,2461 kleesauren Kalk. Berechnet man denselben als $CaO, C_2O_3 + aq.$, so enthält die gefundene Menge 0,4772 CaO = 56,07 Proc. im kohlensauren Kalk. — Die Rechnung verlangt 56,00 Procent.

30. Verhalten der schwefelsauren Magnesia an der Luft und beim Glühen (zu §. 74. a.).

0,8135 Grm. völlig reine, wasserfreie MgO, SO_3 nahmen an einem klaren, warmen Junitag in einem bedeckten Platintiegel während ½ Stunde um 0.004 Grm. an Gewicht zu, — während 12 Stunden um 0,067 Grm. — Im offenen Tiegel konnte sie wegen fortwährenden Zunehmens nicht mit Genauigkeit gewogen werden.

0,8135 Grm. verloren, eine Zeit lang ganz schwacher Glühhitze ausgesetzt, an Gewicht nichts, — 5 Minuten stark roth geglüht, nahmen sie um 0,0075 Grm. ab. Der Rückstand löste sich alsdann in Wasser nicht mehr klar. — Etwa 0,2 Grm. reine schwefelsaure Magnesia in einem kleinen Platintiegel 15 bis 20 Minuten lang der Hitze eines sehr guten Gasgebläses ausgesetzt, lieferten mit verdünnter Salzsäure eine Lösung, die mit Chlorbaryum nicht die mindeste Trübung gab.

31. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in reinem Wasser (zu §. 74. b.).

a. Frisch gefällte basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde, nachdem sie mit Wasser vollkommen ausgewaschen worden war, mit Wasser von etwa 15° C. unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang digerirt.

84,42 Grm. der abfiltrirten Lösung hinterliessen . . . . . 0,0047 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

b. Derselbe Niederschlag wurde auf gleiche Weise 3 × 24 Stunden digerirt.

84,42 Grm. Filtrat hinterliessen . . . . . 0,0043 Grm.

Mittel 0,0045 Grm.

entsprechend 0,00552 wasserfreiem Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. desselben in 15293 Thln. reinen Wassers.

Die kalt gesättigte Lösung gab, mit Ammon versetzt, nach kurzer Zeit einen deutlichen krystallinischen Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron blieb sie völlig klar, auch nach 2 Tagen zeigte sich kein Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron und Ammon entstand ein ebenso starker Niederschlag, als durch Ammon allein.

32. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in ammonhaltigem Wasser (zu §. 74. b.).

a. Reine basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, viel Wasser zugesetzt und sodann Ammon im Ueberschuss. Nach 24 Stunden filtrirte man die Flüssigkeit ab, ihre Temperatur war 14° C. — 84,42 Grm. hinterliessen 0,0015 pyrophosphorsaure Magnesia, ent-

sprechend 0,00184 wasserfreiem Doppelsalz. 1 Thl. des letzteren erfordert demnach 45880 Thle. ammonhaltigen Wassers.

b. Reine basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde mit ammonhaltigem Wasser 4 Wochen unter häufigem Umschütteln digerirt, dann die Flüssigkeit (Temperatur 14° C.) abfiltrirt. 126,63 Grm. hinterliessen 0,0024 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00296 Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. des letzteren in 42780 Thln. ammonhaltigen Wassers. — Nach a. und b. im Mittel in 44330 Thln.

33. Späterer Versuch über denselben Gegenstand (zu §. 74. b.).

Frisch gefällte, aufs sorgfältigste mit Ammon enthaltendem Wasser ausgewaschene phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde in etwas Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, dann Ammon im Ueberschuss zugefügt und 24 Stunden kalt stehen gelassen. 169,64 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0031 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 0,0038 wasserfreie phosphorsaure Ammon-Magnesia. Also war 1 Thl. in 44600 Thln. der Flüssigkeit gelöst.

34. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in Salmiak enthaltendem Wasser (zu §. 74. b.).

Frisch gefälltes, völlig ausgewaschenes Salz wurde mit einer 1 Thl. Salmiak auf 5 Thle. Wasser enthaltenden Lösung kalt digerirt. 18,4945 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0020 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00245 Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. desselben in 7548 Thln.

35. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in Salmiak und Ammon enthaltendem Wasser (zu §. 74. b.).

Frisch gefälltes, wohl ausgewaschenes Salz wurde mit einer 1 Thl. Salmiak auf 7 Thle. ammonhaltiges Wasser enthaltenden Lösung kalt digerirt. 23,1283 Lösung hinterliessen 0,0012 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00148 Doppelsalz. 1 Thl. bedarf also 15627 Thle.

36. Verhalten saurer Lösungen von pyrophosphorsaurer Magnesia zu Ammon (zu §. 74. c.).

0,3985 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia wurden mehrere Stunden in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Dieselbe wirkte nicht bemerklich ein. Erst nachdem etwas Wasser zugesetzt war, löste sich der Niederschlag. Die längere Zeit erhitzte Flüssigkeit lieferte bei Zusatz von überschüssigem Ammon einen ganz krystallinischen Niederschlag. Nach 18 Stunden wurde filtrirt. Erhalten wurden 0,3805 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 95,48 Proc. — Im Filtrat gab phosphorsaures Natron einen geringen Niederschlag, welcher 0,0150 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 3,76 Proc. lieferte.

0,3565 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia wurden in 3 Grm. Salpetersäure von 1,200 specif. Gewicht gelöst, erhitzt, verdünnt und mit Ammon gefällt. Wiedererhalten wurden 0,3485 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 98,42 Proc., — 0,4975 Grm. wurden mit 7,6 Grm. derselben Salpetersäure auf gleiche Weise behandelt. Wiedererhalten wurden 0,4935 Grm., d. i. 99,19 Proc.

0,786 Grm. auf gleiche Weise mit 16,2 Grm. Salpetersäure behandelt, lieferten 0,7765 Grm., d. i. 98,79 Proc.

19. Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Salzsäure enthaltendem Wasser (zu §. 71. c.).

a. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, 3 Wochen lang unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure einen ziemlich starken Niederschlag. 84,82 Grm. hinterliessen 0,1155 Grm. scharf getrockneten Rückstand. Rechnet man denselben als Kieselfluorbaryum, so kommen auf 1 Thl. 733 T. Flüssigkeit.

b. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches ganz wenig Salzsäure enthielt, zum Kochen erhitzt. Auf 12° C. erkaltet, hinterliessen 84,82 Grm. des Filtrats 0,1322 Grm. Rückstand. Verhältniss wie 1 : 64

NB. Die Lösung in Salzsäure erfolgt nicht ohne Zersetzung, wenigstens enthielt der Rückstand, auch nach dem Glühen, ziemlich viel Chlorbaryum.

20. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Wasser (zu §. 72. a.).

a. *Von* 14° C.

84,82 Grm. durch viertägige Digestion von frisch niedergeschlagenem schwefelsauren Strontian mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung hinterliessen 0,0123 Grm. schwefelsauren Strontian, also löst sich 1 Thl. SrO,SO_3 in 6895 Thln. Wasser.

b. *Von* 100° C.

84,82 Grm. durch mehrstündiges Kochen von frisch gefälltem schwefelsauren Strontian mit Wasser bereitete Lösung hinterliessen 0,0088 Grm., also löst sich 1 Thl. SrO, SO_3 in 9638 Thln. kochenden Wassers.

21. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salzsäure und Schwefelsäure enthaltendem Wasser (zu §. 72. a.).

a. 84,82 Grm. durch dreitägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0077 Grm. SrO, SO_3.

b. 42,41 Grm. durch viertägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0036 Grm.

c. Reiner kohlensaurer Strontian wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt und 14 Tage in der Kälte stehen gelassen. 84,82 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0066 Grm.

Nach a.	bedarf	1 Thl.	SrO, SO_3	. . . . .	11016 Thle.
„ b.	„	1 Thl.	„ „	. . . . .	11780 Thle.
„ c.	„	1 Thl.	„ „	. . . . .	12791 Thle.
				Mittel	11862.

22. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure (zu §. 72. a.).

a. Reiner frisch gefällter schwefelsaurer Strontian wurde mit Salpetersäure von 4,8 Proc. 2 Tage lang kalt digerirt. 150 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,3451 Grm., also löst sich 1 Thl. in 435 Thn. Bei einem zweiten Versuche wurde erhalten 1 : 429, im Mittel 1 : 432.

b. Mit Salzsäure von 8,5 Proc. 2 Tage kalt digerirt. 100 Grm. hinterliessen 0,2115, 100 Grm. hinterliessen ferner 0,2104, also löst sich im Mittel 1 Thl. schwefelsaurer Strontian in 474 Thln. Salzsäure von 8,5 Proc.

hydrat. Vermehrt man den Zusatz des Ammons, so dass es zuletzt in bedeutendem Ueberschuss vorhanden ist, so verschwindet der Niederschlag mehr und mehr, ihn ganz zu lösen gelingt jedoch nicht.

b. Giesst man einen Tropfen einer verdünnten Alaunlösung in viel Ammon, so erhält man nach dem Umschütteln eine fast völlig klare Lösung, nach längerem Stehen setzen sich jedoch auch aus einer solchen leichte Flocken ab.

c. Filtrirt man eine mit viel Ammon versetzte Thonerdelösung

α. und erhitzt das Filtrat anhaltend zum Kochen, so scheiden sich allmählich in dem Verhältniss, als der Ammonüberschuss entweicht, Flocken von Thonerdehydrat aus;

β. und versetzt das Filtrat mit Salmiaklösung, so scheidet sich alsobald ein sehr bemerklicher flockiger Niederschlag von Thonerdehydrat ab; in der Art, dass bei genugsamer Menge Salmiak alles gelöst gewesene Thonerdehydrat sich ausscheidet;

γ und versetzt das Filtrat mit anderthalb-kohlensaurem Ammon, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, wie bei β.;

δ. und versetzt das Filtrat mit Chlornatrium - oder Chlorkaliumlösung, so scheidet sich kein Niederschlag ab. Nach mehreren Tagen setzen sich (in Folge des durch Verdunstung verminderten Ammongehalts) leichte Flocken ab.

d. Fällt man eine neutrale Thonerdelösung mit kohlensaurem Ammon oder eine durch Salzsäure oder Salpetersäure stark saure mit reinem Ammon, oder setzt man, sofern man mit einer neutralen zu thun hat, ausser dem Ammon noch eine genugsame Menge Salmiak hinzu, so kommt auch bei Ueberschuss der Fällungsmittel keine Thonerde in Lösung, wie daraus zu ersehen, dass die Filtrate auch bei fortgesetztem Kochen und Abdampfen völlig klar bleiben.

39. Fällbarkeit der Thonerde aus ihren Lösungen durch Schwefelammonium (zu §. 75. a.).

(Nach Versuchen meines früheren Assistenten, des Herrn J. Fuchs.)

a. 50 CC. einer Lösung von reinem Ammonalaun, welche enthielten 0,3939 Thonerde, wurden mit 50 CC. Wasser und 10 CC. Schwefelammoniumlösung versetzt und nach 10 Minuten filtrirt. Der Niederschlag wog geglüht 0,3825 Grm.

b. Derselbe Versuch wurde mit 100 CC. Wasser wiederholt. Erhalten 0,3759 Thonerde.

c. Derselbe Versuch wurde mit 200 CC. Wasser wiederholt. Erhalten 0,3642 Thonerde.

40. Fällbarkeit des Chromoxyds durch Ammon (zu §. 76. a.).

Concentrirte, wie verdünnte, mit Salzsäure versetzte, wie neutrale Lösungen von Chromchlorid und Chromalaun wurden mit Ammon im Ueberschuss versetzt. Nach der Fällung abfiltrirt, zeigten alle Filtrate rothe Farbe, — nach vorhergehendem Kochen abfiltrirt, erschienen, sofern das Kochen lange genug gedauert hatte, alle farblos.

41. Löslichkeit des basisch kohlensauren Zinkoxyds in Wasser (zu §. 77. a.).

Völlig reines, frisch (heiss) gefälltes, basisch kohlensaures Zinkoxyd wurde mit destillirtem Wasser erwärmt, dann viele Wochen unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Die klare Lösung gab mit Schwefelammonium nicht den geringsten Niederschlag, auch nicht nach längerem Stehen.

84,82 Grm. hinterliessen 0,0014 Grm. Zinkoxyd, entsprechend basisch kohlensaurem Zinkoxyd (Zn O darin zu 74 Proc. angenommen) 0,0019. Demnach würde 1 Thl. erfordern 44642 Thle.

42. Verhalten des Schwefelnickels zu Schwefelammonium etc. (zu §. 79. c.).

Eine verdünnte Lösung von reinem schwefelsauren Nickeloxydulkali wurde mit farblosem, mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigtem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Art versetzt, dass von letzterem ein ganz geringer Ueberschuss zugegen war. — Mit dieser gefällten Flüssigkeit wurden folgende Versuche gemacht.

a. Ein Theil wurde ohne Weiteres filtrirt. Das Filtrat war und blieb völlig farblos und klar.

b. Ein Theil wurde mit überschüssigem, farblosem, vollkommen gesättigtem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium digerirt und dann

α. ohne Erwärmen abfiltrirt. Das Filtrat hatte einen kaum wahrnehmbaren Stich ins Gelbe, es setzte bei längerem Stehen keinen Niederschlag ab;

β. nach vorhergegangenem Erwärmen abfiltrirt. Das Filtrat war etwas stärker gelblich, es setzte nach einigen Tagen etwas Schwefelnickel ab.

c. Ein Theil wurde mit gelbem Schwefelammonium (aus vollkommen gesättigtem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium durch Einwirkung der Luft erhalten) im Ueberschuss digerirt. Das Filtrat war gelb, ohne Stich ins Bräunliche; nach einigen Tagen hatte sich ein wenig Schwefelnickel abgeschieden.

d. Ein Theil wurde mit Ammon enthaltendem Wasser kalt digerirt. Das Filtrat war schwach bräunlich.

e. Ein Theil wurde mit Ammon und farblosem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium digerirt. Das Filtrat war deutlich hellbraun. Nach einigen Tagen hatte sich daraus Schwefelnickel abgesetzt.

f. Ein Theil wurde mit Ammon und gelbem Schwefelammonium digerirt. Das Filtrat war ebenfalls bräunlich und verhielt sich wie das in e. genannte.

43. Verhalten des durch Alkalien gefällten Kobaltoxydulhydrats (zu §. 80. a.).

Eine Lösung von Kobaltchlorür wurde mit Natronlauge kochend gefällt, und der Niederschlag mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrat keine Spur Chlor mehr nachzuweisen war. Der getrocknete und geglühte Rückstand, mit Wasser erwärmt, zeigte keine alkalische Reaction. Er wurde durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt, dann das metallische Kobalt mit Wasser warm digerirt. Das abgegossene Wasser zeigte selbst nach starkem Concentriren keine alkalische Reaction, das metallische Kobalt dagegen, feucht mit Curcumapapier in Berührung, bräunte dieses stark.

44. Löslichkeit des kohlensauren Bleioxyds (zu §. 83. a.).

a. *In reinem Wasser.* Frisch gefälltes reines und wohl ausgewaschenes Salz wurde mit Wasser von mittlerer Temperatur 8 Tage unter häufigem Umschütteln digerirt. — 84,42 Grm. des Filtrats hinterliessen, unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure abgedampft, 0,0019 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,00167 kohlensaurem Bleioxyd. Also löst sich 1 Thl. desselben in 50551 Thln. Wasser. — Diese Lösung blieb, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, völlig farblos, so dass auch beim Hindurchsehen durch die in einem

Probecylinder befindliche Lösung von oben keine Färbung bemerkt werden konnte.

b. *In Wasser, welches ein wenig essigsaures Ammon und ausserdem kohlensaures Ammon nebst Ammon enthielt.* Eine sehr verdünnte Lösung von reinem essigsauren Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Ammon und Ammon im Ueberschuss versetzt, das Ganze gelinde erwärmt und mehrere Tage stehen gelassen. — 84,42 Grm. Filtrat hinterliessen, mit ein wenig Schwefelsäure abgedampft, 0,0041 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,0036 Grm. kohlensaurem Salz. — 1 Thl. desselben erfordert demnach 23450 Thle. obigen Lösungsmittels. — Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Durchsehen durch den Probecylinder von neben kaum, von oben deutlich wahrnehmbare Färbung. Nach längerem Stehen setzten sich Spuren von Schwefelblei ab.

c. *In Wasser, welches viel salpetersaures Ammon, ausserdem kohlensaures Ammon und Aetzammon enthielt.* Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei wurde mit Salpetersäure, dann mit kohlensaurem Ammon und Ammon im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 8 Tage stehen gelassen. — Das Filtrat, mit Schwefelwasserstoff versetzt, gab eine beim Hindurchsehen durch den Cylinder von neben wenig, von oben aber sehr deutlich zu erkennende Bräunung. Die Quantität des gelösten Bleies betrug unverkennbar etwas mehr als bei b.

45. Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds (zu §. 83. b.).

Eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt. Nach längerem Stehen abfiltrirt, zeigte das Filtrat zu Schwefelwasserstoff ein ganz ähnliches Verhalten wie das in Nro. 44 b. genannte Filtrat, d. h. die Flüssigkeit erschien beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben nicht, von oben schwach bräunlich. — Ein gleiches Verhalten wurde bei einem zweiten ähnlichen Versuche beobachtet, bei welchem der Lösung salpetersaures Ammon zugefügt worden war.

46. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in reinem Wasser (zu §. 83. d.).

Völlig ausgewaschenes schwefelsaures Bleioxyd wurde noch feucht mit Wasser übergossen und unter Umschütteln 5 Tage lang bei 10 bis 15° C. digerirt. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliessen, bei 11° C. abfiltrirt, 0,0037 Grm. schwefelsaures Blei, also erfordert 1 Thl. 22816 Thle. reines Wasser von 11° C.

Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben wenig, von oben deutlich braune Färbung.

47. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in schwefelsäurehaltigem Wasser (zu §. 83. d.).

Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit einem Ueberschuss von verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, ganz gelinde erwärmt und der Niederschlag einige Tage hindurch absitzen gelassen. 80,31 Grm. Filtrat hinterliessen 0,0022 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also erfordert 1 Thl. 36504 Thle. obigen Lösungsmittels. Diese Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben farblose, von oben kaum ein wenig dunkler erscheinende Flüssigkeit.

48. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Wasser, welches Ammonsalze und freie Schwefelsäure enthält (zu §. 83. d.).

Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit ziemlich viel salpetersaurem Ammon, dann mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Nach einigen Tagen abfiltrirt, zeigte sich das Filtrat gegen Schwefelwasserstoffwasser fast völlig indifferent, von oben durch den Probecylinder gesehen, erschien es kaum merklich dunkler als reines Wasser.

49. Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds beim Glühen (zu §. 83. d.).

Bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmung des Schwefels geben Erdmann und Marchand (Journ. für prakt. Chem. XXXI. S. 385) an, dass das schwefelsaure Bleioxyd beim Glühen etwas Schwefelsäure verliere. — Um mich zu vergewissern, in welchem Grade dies stattfinde und ob hierdurch die Methode — Blei als schwefelsaures Salz zu bestimmen — eine bemerkliche Unsicherheit bekomme, erhitzte ich 2,2151 Grm. absolut reines PbO, SO_3 zum heftigsten Rothglühen über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug. Ich konnte nicht die mindeste Gewichtsabnahme bemerken. Keinesfalls betrug sie 0,0001 Grm.

50. Verhalten von Bleilösungen zu Schwefelwasserstoff (zu §. 83. f.).

Es ist bekannt, dass Bleilösungen, welche sehr viele freie Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt worden, wenn man sie nicht mit Wasser verdünnt. — Nun wird aber im Archiv der Pharm. XXIX. S. 234 von Triboulet angegeben, dass auch aus einer Lösung von essigsaurem Kali nicht alles Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt werden könne, wohl aber bei Zusatz von Ammon. — Ich versetzte, um diese Angabe zu prüfen, eine mit Bleizucker vermischte concentrirte Lösung von essigsaurem Kali, welche durch einen Tropfen Essigsäure sauer gemacht war, a) mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser, b) mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas. In beiden Fällen erhielt ich eine so vollständige Fällung, dass die nach starkem Umschütteln abfiltrirten Flüssigkeiten durch Ammon und Schwefelammonium nicht die geringste Veränderung mehr erlitten. — Es ist somit gewiss, dass die obige Angabe unrichtig ist, und wahrscheinlich, dass sie durch einen Eisengehalt der Flüssigkeit veranlasst wurde.

51. Verhalten des metallischen Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen mit Wasser (zu §. 84. a.).

Um mich zu überzeugen, in welcher Weise eine Abnahme des metallischen Quecksilbers beim Trocknen, sowie beim Kochen mit Wasser stattfinde, und ferner welche Art des Trocknens die beste sei, stellte ich die folgenden Versuche an:

6,4418 Grm. völlig reines in einem Uhrglase befindliches Quecksilber übergoss ich mit destillirtem Wasser, nahm dasselbe durch Abgiessen, sodann mittelst Fliesspapiers wieder so vollständig wie möglich weg und wog. Ich hatte jetzt 6,4412 Grm. Nachdem das Quecksilber einige Stunden an der Luft gestanden hatte, wog es 6,4411 Grm. — Ich stellte diese 6,4411 Grm. nunmehr bei einer Temperatur von etwa 17° C. unter eine Glocke neben Schwefelsäure. Nach 24 Stunden hatte sich das Gewicht nicht im mindesten geändert. — Ich brachte die genannte Menge Quecksilber in einen Kolben, übergoss mit viel

destillirtem Wasser und kochte eine Viertelstunde lang heftig. Nach dieser Zeit brachte ich das Quecksilber wieder auf das Uhrglas, trocknete es mit Fliesspapier aufs Sorgfältigste und wog. Es betrug 6,4402 Grm. — Da ich fand, dass an einer Franze des Papiers eine Spur Quecksilber war hängen geblieben, wiederholte ich denselben Versuch mit den 6,4402 Grm. — Nach viertelstündigem Kochen mit Wasser ergab sich ein Verlust von 0,0004 Grm. — Die noch übrigen 6,4398 Grm., 6 Tage lang bei starker Sommerhitze an der Luft stehend, verloren nur 0,0005 Grm.

52. Verhalten des Quecksilbersulfids zu Kalilauge, Schwefelammonium etc. (zu §. 84. c.).

a. Kocht man reines, frisch gefälltes Quecksilbersulfid mit reiner Kalilauge, so löst sich keine Spur; die abfiltrirte Flüssigkeit giebt, mit Salzsäure versetzt, nicht die mindeste Fällung oder Färbung.

b. Kocht man Quecksilbersulfid mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium oder Schwefel, so erfolgt vollständige Lösung.

c. Digerirt man Quecksilbersulfid mit Schwefelammonium (farblosem oder gelbem), so löst sich nicht das Mindeste, ebensowenig wird es von Cyankalium aufgenommen. Die abfiltrirten Flüssigkeiten gaben bei Schwefelammonium rein weisse, bei Cyankalium gar keine Trübungen oder Niederschläge nach Zusatz von Salzsäure.

d. Lässt man völlig ausgewaschenes Quecksilbersulfid mit Wasser befeuchtet an der Luft stehen, so verändert es sich nicht im mindesten, wenigstens zeigte die Flüssigkeit, die durch Auswaschen von 24 Stunden lang der Luft ausgesetztem feuchten Quecksilbersulfid erhalten war, weder saure Reaction, noch Gehalt an Quecksilber oder Schwefelsäure.

53. Verhalten des Kupferoxyds beim Glühen (zu §. 85. b.).

Reines Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt) wurde in einem Platintiegel geglüht, alsdann neben Schwefelsäure erkaltet gewogen. — Seine Menge betrug 3,5420 Grm. — Dasselbe wurde nun 5 Minuten lang über der Berzelius'schen Lampe möglichst stark geglüht, dann wie zuvor gewogen. Seine Menge betrug genau ebensoviel, — nach nochmaligem 5 Minuten langen Glühen, hatte es ebenfalls weder ab- noch zugenommen.

54. Verhalten des Kupferoxyds an der Luft (zu §. 85. b.).

Ein Platintiegel mit 4,3921 Grm. schwach geglühtem Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd bereitet) wurde mit seinem Deckel bedeckt 10 Minuten (im Winter in der warmen Stube) stehen gelassen. Sein Inhalt betrug jetzt 4,3939 Grm.

Das Kupferoxyd wurde jetzt möglichst heftig über der Weingeistlampe geglüht. — Nach 10 Minuten langem Stehen im bedeckten Tiegel hatte es nicht merklich, — nach 24 Stunden um 0,0036 Grm. zugenommen.

55. Verhalten des Schwefelcadmiums zu Ammon etc. (zu §. 87. c.).

Reines, frisch gefälltes Schwefelcadmium wurde in Wasser vertheilt, und mit dieser Flüssigkeit folgende Versuche gemacht.

a. Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammon versetzt, kalt digerirt, dann filtrirt. — Die Lösung, mit Salzsäure versetzt, blieb vollkommen klar.

b. Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammon heiss digerirt. Die Lösung blieb mit Salzsäure ebenfalls vollkommen klar.

c. Ein Theil wurde mit Cyankaliumlösung versetzt und nach längerer Digestion abfiltrirt. — Die Lösung blieb, nach Zusatz von Salzsäure, ebenfalls ganz klar.

d. Ein Theil wurde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium versetzt, digerirt und filtrirt. — Die Lösung trübte sich nach Zusatz von Salzsäure, rein weiss. — (Diese Versuche stellte ich an im Hinblick auf eine Bemerkung Wackenroder's im Repertor. der Pharm. von Buchner, 46, 226.)

56. Bestimmung des Natrons in Salzen mit organischen Säuren (zu §. 98. 4.).

1,154 Grm. traubensaures Natron gaben durch heftiges Glühen nach Abzug von 0,004 Grm. Kohle 0,630 NaO, CO_2, entsprechend 0,3698 NaO = 32,05 Proc. (berechnet 32,14 Proc.), d. i. 99,7 statt 100,00.

57. Bestimmung des Baryts durch Fällung mit kohlensaurem Ammon (zu §. 101. 2. a.).

0,7553 reines geglühtes Chlorbaryum gaben, nach §. 101. 2. a. gefällt, 0,7142 BaO, CO_2, enthaltend 0,554719 BaO = 73,44 Proc. (100 Thle. $BaCl$ hätten liefern müssen 73,59), es wurden somit erhalten 99,79 statt 100,00.

58. Bestimmung des Baryts in organischen Salzen (zu §. 101. 2. b.),

0,686 Grm. traubensaurer Baryt [2 ($\overline{R}$, BaO) + 5 aq.] gaben, nach §. 101. 2. b. behandelt, 0,408 kohlensauren Baryt = 0,3169 BaO = 46,20 Proc. (berechnet 46,38 Proc.), d. i. 99,61 statt 100,00.

59. Bestimmung des SrO als SrO, SO_3 (zu §. 102. 1. a.).

a. 1,2398 $SrCl$ gaben, in Wasser gelöst, mit SO_3 im Ueberschuss gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen) 1,4113 SrO, SO_3 = 0,795408 SrO = 64,15 Proc., berechnet 65,38 Proc., d. i. 98,12 statt 100,00.

b. 1,1510 SrO, CO_2 gaben, in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit SO_3 aus ziemlich verdünnter Lösung gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen), 1,4024 SrO, SO_3 = 0,79039 SrO = 68,68 Proc., berechnet 70,07 Proc., d. i. 98,02 statt 100,00.

60. Bestimmung des Strontians als SrO, SO_3 mit Correction (zu §. 102. 1.).

Das Filtrat betrug bei dem Nro. 59. b. beschriebenen Versuche 190,840 Grm. Da 11862 Thle. schwefelsäurehaltiges Wasser nach Nro. 21 1 Thl. schwefelsauren Strontian lösen, so lösen 190,840 Grm. 0,0161 Grm. — Das Waschwasser betrug 63,610 Grm. — Da nach Nro. 20 6895 Thle. Wasser 1 Thl. SrO, SO_3 lösen, so lösen 63,610 Grm. 0,0092 Grm

Addirt man zu der oben erhaltenen Menge SrO, SO_3 = 1,4024 die in Auflösung übergegangenen Antheile 0,0161 und 0,0092, so erhält man im Ganzen 1,4277 Grm., entsprechend 0,80465 SrO, d. i. 69,91 Proc. im SrO, CO_2 (berechnet 70,07) oder 99,77 statt 100,00.

61. Bestimmung des Strontians als kohlensaurer Strontian (zu §. 102. 2.).

1,3104 Chlorstrontium gaben, nach §. 102. 2 gefällt, 1,2204 SrO, CO_2, enthaltend 0,8551831 SrO = 65,26 Proc. (berechnet 65,38), somit wurden erhalten 99,82 statt 100,00.

62. Bestimmung des CaO als CaO, SO_3 durch Fällung (zu §. 108. 1. a.).

(Zu den Versuchen Nro. 62 bis 65 und 67 wurde chemisch reiner, lufttrockener kohlensaurer Kalk verwendet, in dessen einem Theil durch sehr vorsichtiges Erhitzen die Menge des wasserfreien kohlensauren Kalkes bestimmt worden war. 0,7647 Grm gaben nämlich 0,7581, nach nochmaligem höchst gelindem Glühen änderte sich das Gewicht nicht. Hieraus berechnen sich für den angewandten lufttrockenen kohlensauren Kalk 55,516 Proc. Kalk.)

1,1860 Grm. des besagten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 108. 1. a. mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, 1,5949 CaO, SO_3, enthaltend 0,65598 CaO, d. i. 55,31 Proc. (berechnet 55,51), somit wurden erhalten 99,64 statt 100,00.

63. Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung mit kohlensaurem Ammon und Auswaschen mit reinem Wasser (zu §. 103. 2. a.).

1,1437 des in Nro. 62 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben in Salzsäure gelöst und wie angegeben gefällt, 1,1243 Grm. wasserfreien CaO, CO_2, enthaltend 0,629608 CaO = 55,05 Proc. (berechnet 55,51), also wurden erhalten 99,17 statt 100,00.

64. Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung mit oxalsaurem Ammon aus alkalischer Lösung (zu §. 103. 2. b. *a.*).

1,1734 des in Nro. 62 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 2. b. *a.* behandelt, 1,1632 CaO, CO_2 (Reaction nicht alkalisch), enthaltend 0,651392 = 55,513 Proc. (berechnet 55,516 Proc.), demnach wurden gefunden 99,99 statt 100,00.

65. Bestimmung des CaO als oxalsaurer Kalk (zu §. 103. 2. b. *a.*).

0,8570 des in Nro. 62 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei 100° C. bis zu constant bleibendem Gewichte getrocknet. Der Niederschlag ($CaO\overline{O}$ + aq.) betrug 1,2461 Grm., enthaltend 0,477879 CaO = 55,76 Proc. (berechnet 55,516 Proc.), demnach wurden gefunden 100,45 statt 100,00.

66. Maassanalytische Bestimmung des als oxalsaurer Kalk gefällten Kalkes (zu §. 103. 2. b. *a.*).

In einer und derselben Lösung von reinem Chlorcalcium wurde in je 10 CC. der Kalk zwei Mal gewichtsanalytisch (Fällung mit oxalsaurem Ammon, Wägung als CaO, CO_2), zwei Mal alkalimetrisch und zwei Mal durch Fällung mit oxalsaurem Ammon und Bestimmen der im Niederschlage enthaltenen Oxalsäure mit Chamäleonlösung bestimmt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

a. gewichtsanalytisch.	b. alkalimetrisch.	c. mit Chamäleonlösung.
0,5617 CaO, CO_2	0,5614	0,5613
0,5620 „	0,5620	0,5620.

67. Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung als $CaO, \overline{O}$ aus saurer Lösung (zu §. 103. 2. b. β.).

0,8570 des in Nro. 62 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 2. b. β. gefällt, 0,8476 CaO, CO_2 (nicht alkalisch reagirend, durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammon sein Gewicht nicht im mindesten verändernd), enthaltend 0,474656 CaO = 55,39 Proc. (berechnet 55,51), demnach gefunden 99,78 statt 100,00.

68. Bestimmung der MgO als 2 MgO, PO_5 (zu §. 104. 2.).

a. 1,0587 reine wasserfreie MgO, SO_3 gaben, in Wasser gelöst und nach §. 104. 2. gefällt, 0,9834 pyrophosphorsaure Magnesia, enthaltend 0,3533944 MgO = 33,38 Proc. (berechnet 33,35), somit wurden gefunden 100,09 statt 100,00.

b. 0,9672 MgO, SO_3 gaben 0,8974 PO_5, 2 MgO, d. i. 33,34 Proc. MgO (berechnet 33,35), somit gefunden 99,97 statt 100,00.

69. Fällung des essigsauren Zinkoxyds durch Schwefelwasserstoff (zu §. 108. b.).

a. Eine Lösung von reinem essigsauren Zinkoxyd wurde mit Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss behandelt. Die nach einigem Stehen abfiltrirte Lösung blieb, mit Ammon versetzt, anfangs vollkommen klar; nach langem Stehen hatten sich wenige kaum sichtbare Flocken abgeschieden.

b. Ebenso verhielt sich eine Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, der vor dem Fällen mit Schwefelwasserstoff ziemlich viel Essigsäure zugesetzt worden war.

70. Bestimmung des Quecksilbers als Metall auf nassem Wege mittelst Zinnchlorürs (zu §. 118. 1. b.).

2,010 Grm. Quecksilberchlorid lieferten 1,465 Grm. Quecksilber, d. i. statt 73,83 Proc. 72,88 oder statt 100,00 Thln. 98,71 (Schaffner).

71. Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Zink in der Platinschale (zu §. 119. 2.).

30,8820 Grm. reiner Kupfervitriol wurden in Wasser zu 250 CC. gelöst. 10 CC. der Lösung enthielten somit 0,31387 Grm. metallisches Kupfer.

a. Aus 10 CC. derselben wurden durch Fällung mit Zink in einer Platinschale erhalten 0,3140 = 100,06 Proc.

b. Aus 10 CC. wurden ferner erhalten 0,3138 = 100,0 Proc.

72. Bestimmung des Kupfers als Kupferrhodanür (zu §. 119. 3.).

0,5965 Grm. reiner Kupfervitriol wurden in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von überschüssiger schwefeliger Säure mit Rhodankalium gefällt. Der wohl ausgewaschene, bei 100° C. getrocknete Niederschlag wog 0,2893, entsprechend 0,1892 CuO = 31,72 Proc. — Da nun der Kupfervitriol 31,83 Proc. enthält, so wurden erhalten 99,66 statt 100.

73. Bestimmung des Kupfers nach der de Haen'schen Methode (zu §. 119. c.).

In 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,0254 Grm. metallisches Kupfer, wurden mit Jodkalium, dann mit 50 CC. einer Lösung von schwefeliger Säure

versetzt (50 CC. entsprechend 12,94 CC. Jodlösung). Nach Zusatz von Stärkekleister wurde Jodlösung zugefügt bis zur Blaufärbung.

Es waren erforderlich:

a. 4,09
b. 3,95
c. 4,06
d. 3,95.

Da 100 CC. Jodlösung enthielten 0,58043 Jod, so berechnen sich hieraus folgende Resultate:

a. 0,0256 Cu statt 0,0254
b. 0,0260 „ „ „
c. 0,0257 „ „ „
d. 0,0260 „ „ „

Ein mit 100 CC. derselben Kupferlösung angestellter Versuch lieferte 0,2606 statt 0,254 Kupfer. — Als zu 10 CC. der Kupferlösung Ammon, dann Salzsäure bis zum geringen Vorwalten zugesetzt wurde, gebrauchte man zum Zurücktitriren 3,5 und 3,4 CC. statt 4,00, also war viel mehr Jod ausgeschieden, als dem Kupferoxyd entsprach.

74. Wirkung von Cyankaliumlösung auf ammoniakalische Kupferoxydlösung (zu §. 119. d.).

Je 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,1 Grm. Vitriol, wurden mit Ammonflüssigkeit in steigenden Mengen und so viel Wasser versetzt, dass die Concentration bei allen gleich war, dann Cyankaliumlösung zugetröpfelt, bis zum Verschwinden der blauen Farbe Man brauchte folgende Quantitäten:

Kupferl.	Ammonflüss.	Wasser.	Cyankaliumlös.
10 CC.	4 CC.	12	6,7
10 CC.	8 CC.	8	6,85
10 CC.	16 CC.	0	7,1.

Auch neutrale Ammonsalze sind von Einfluss, wie nachstehende, einen Tag später mit denselben Lösungen angestellte Versuche zeigen.

Kupferlös.	Ammonfl.	Wasser etc.	Cyankaliumlös.
10 CC.	2 CC.	14 CC.	6,70
10 CC.	2 CC.	14 CC. Salmiaklösung (1 : 10)	7,40
10 CC.	6 CC.	10 CC. Wasser 4 CC. SO_3 dil. (1 : 5)	7,00
10 CC.	2 CC.	8 CC. NH_4O, NO_5 (1 : 10) 6 CC Wasser	7,30

75. Fällung des salpetersauren Wismuthoxyds durch kohlensaures Ammon (zu §. 120. 1. a.).

Versetzt man eine Wismuthlösung mit Wasser, dann mit kohlensaurem Ammon und Ammon, und filtrirt ohne zu erwärmen ab, so färbt sich das Filtrat beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser dunkel schwarzbraun, erhitzt man die trübe Mischung aber vor dem Filtriren eine kurze Zeit bis fast zum Kochen, so wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr oder doch nur so wenig gebräunt, dass man die Farbenveränderung beim Hindurchsehen von oben durch ein ganz mit der Flüssigkeit gefülltes Proberöhrchen kaum

mehr wahrnehmen kann. — Die Erscheinung bleibt sich gleich, sowohl, wenn die Wismuthlösung viel, als auch, wenn sie wenig freie Salpetersäure enthält.

76. Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon (zu §. 125. 1.).

0,559 Grm. reinster lufttrockener Brechweinstein lieferten, nach §. 125 1. behandelt, 0,2902 Grm. bei 100° C. getrocknetes Schwefelantimon, gleich 44,49 Proc. Antimonoxyd; beim Erwärmen im Kohlensäurestrom, bis der Niederschlag schwarz wurde, verlor derselbe, vom Theil aufs Ganze berechnet, 0,0079 Grm., somit blieben 0,2823 Grm. wasserfreies Schwefelantimon, entsprechend 43,29 Proc. Antimonoxyd. Da nun im Brechweinstein 43,39 Proc. Antimonoxyd enthalten sind, so wurden beim blossen Trocknen bei 100° C. 102,5, dagegen beim Erhitzen bis zum Schwarzwerden 99,77 statt 100 erhalten.

77. Verhalten einer salzsauren Antimonoxydlösung zu Oxydationsmitteln (zu §. 125. 3.).

10 CC. einer mit möglichst wenig Salzsäure bereiteten Antimonoxydlösung, welche etwa 0,05 Grm. Oxyd enthielten, wurden mit 20 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und verschiedenen Wassermengen versetzt, dann Chamäleonlösung zugetröpfelt, bis roth.

Zugesetzte Wassermenge:	Gebrauchte Chamäleonlösung:
250 CC.	16,2
400 CC.	16,7
500 CC.	17,95.

Als zu 10 CC. derselben Antimonlösung 10 CC. Salzsäure und 500 CC. Wasser zugesetzt wurden, waren nöthig 22,6 CC. Chamäleonlösung. — Ganz analog erwies sich das Verhalten des sauren chromsauren Kalis zu salzsaurer Antimonoxydlösung.

78. Versuche, betreffend die maassanalytische Bestimmung des Antimons (zu §. 125. 3.).

5,0822 Grm. chemisch reiner Brechweinstein wurden zu 250 CC. gelöst.

Je 10 CC. der Lösung wurden mit verschiedenen Mengen kalt gesättigter Lösung von reinem doppelt kohlensaurem Natron, ferner mit verschiedenen Wassermengen versetzt und nach Zusatz von je 2 CC. Stärkekleister Jodlösung (100 CC. = 0,58064 Jod, entsprechend 0,30154 SbO_3) zugetröpfelt, bis zur eintretenden Jodamylumreaction.

1. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 5 CC. Lösung von $NaO, 2CO_2$ gebrauchten 29,9 Jodlösung bis zum ersten Eintritt einer beim Umschütteln einen Augenblick bleibenden röthlichen Färbung, 30,1 CC. bis zur entschiedenen blauen Färbung. Auch diese verschwand nach einiger Zeit wieder.

2. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 10 CC. Lösung von $NaO, 2CO_2$. Bei 29,2 CC. erste röthliche Färbung, sogleich wieder verschwindend, bei 29,4 CC. deutliche Blaufärbung, erst nach ¼ Stunde wieder verschwindend.

3. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 20 CC. Lösung von $NaO, 2CO_2$. Bei 29,2 CC. erste röthliche Färbung, bei 29,5 deutliche, erst nach ¼ Stunde verschwindende Blaufärbung.

4. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 20 CC. Lösung von $NaO, 2CO_2$ + 100 CC. Wasser. Bei 29,2 erste röthliche Färbung, bei 29,5 deutliche Blaufärbung.

Die drei letzten Versuche gaben somit eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Da 29,5 CC. Jodlösung 0,08895 SbO_3 entsprechen und diese enthalten

sind in 0,20329 Brechweinstein, so liefern die beiden letzten Versuche 43,75 Proc. Antimonoxyd im Brechweinstein. Die Formel erfordert (Sb = 120,2) 43,39. — Lässt man das erste Eintreten der röthlichen Färbung, welches beim Umrühren eine kurze Zeit bleibt, als Endreaction gelten, so wurden nur 29,2 CC. gebraucht, und man erhält 43,31 Antimonoxyd im Brechweinstein.

79. Einwirkung von Jodlösung auf kohlensaure Natronlösung (zu §. 125. 3.).

Verwendet wurde eine Lösung von reinem, von reducirenden Substanzen vollkommen freiem, einfach-kohlensauren Natron *), welche in 100 CC. 5 Grm. wasserfreies Salz enthielt. Die Jodlösung enthielt in 100 CC. 0,53064 Grm. Jod. Die Temperatur betrug 19,5° C. — Die Menge des dünnen Stärkekleisters, welche jeder Probe zugesetzt wurde, betrug 2 CC. Es wurde unterschieden:

a. der Punkt, bei dem die erste ganz schwach blaue Nüance eintrat;

b. der Punkt, bei dem die Flüssigkeit so blau erschien, als 30 CC. Wasser, die mit 2 CC. Stärkekleister und 1 Tröpfchen Jodlösung versetzt wurden.

	NaO, CO_2 Lösung.	Wasser.	Jodlösung bis zum Eintreten von a.	b.
1.	20 CC.	0	0,2	0,4
2.	20 CC.	60	0,55	0,8
3.	20 CC.	120	0,8	1,2
4.	20 CC.	280	1,7	2,2.

Zieht man bei 1. einen Tropfen, bei 2. zwei Tropfen, bei 3. 0,1 CC. und bei 4. 0,2 CC. Jodlösung ab, als diejenigen Mengen, welche reines mit Stärkekleister versetztes Wasser zur Blaufärbung bedarf, so ersieht man aufs Deutlichste, dass eine und dieselbe Menge kohlensaures Natron eine um so grössere Menge Jod an der Jodamylumbildung verhindert, je bedeutender die Wassermenge ist.

80. Einwirkung von Jodlösung auf eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron (zu §. 125. 3.).

Die angewandte Lösung war kalt gesättigt, frei von einfach-kohlensaurem Natron und von reducirenden Substanzen. Die übrigen Verhältnisse waren wie in Nro. 79.

	Lösung von $NaO, 2CO_2$.	Wasser.	Jodlösung bis zum Eintreten von a.	b.
1.	20 CC.	0		1 Tropfen
2.	20 CC.	60	1 Tropfen	0,05
3.	20 CC.	120	0,05	0,10
4.	20 CC.	280	0,10	0,25.

Aus dieser Versuchsreihe ergiebt sich, dass doppelt-kohlensaures Natron ohne Einfluss auf die Jodamylumreaction ist.

81. Bestimmung der arsenigen Säure mit Jodlösung (zu §. 127. 5.).

2,5 Grm. reine arsenige Säure wurden in einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron gelöst. Man setzte zu der verdünnten Flüssigkeit Salzsäure

*) Dasselbe war aus aufs Beste ausgewaschenem doppelt-kohlensauren Natron bereitet. 20 CC. wurden durch einen Tropfen einer verdünnten Chamäleonlösung roth, die Röthung blieb bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss.

bis eben zum Vorwalten und brachte schliesslich das Ganze auf 250 CC. — Alle Versuche wurden bei 20° C. angestellt.

1. 10 CC. dieser Lösung + 20 CC. einer bei 20° C. gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron + 2 CC. Stärkekleister gebrauchten bis zur ersten röthlichen, nur kurz bleibenden Nüance 49,05, bis zur deutlichen Blaufärbung 49,25 CC. einer Jodlösung, welche in 100 CC. 0,53064 Jod enthielt.

2. Versuch wie 1, aber unter Zusatz von 250 CC. Wasser. — Erste hellbläuliche Nüance bei 49,1 CC., deutlich blaue bei 49,25 CC. Jodlösung.

3. Versuch wie 1, statt 20 CC. doppelt-kohlensaurer Natronlösung 10 CC. einer Lösung von einfach-kohlensaurem Natron (1 : 20). Letzteres Salz war aus ausgewaschenem doppelt-kohlensauren Natron bereitet und absolut rein. — Erste röthliche Nüance bei 49,25, deutliche Blaufärbung bei 49,32.

4. Wie 3, nur statt der 10 CC. einfach-kohlensaurer Natronlösung deren 20. Deutliches Blau bei 49,27.

5. Wie 4, + 250 CC. Wasser. — Deutliches Blau bei 49,3.

6. Wie 5, nur statt der 20 CC. 50 CC. einfach-kohlensaure Natronlösung. Deutliches Blau bei 49,46 CC. Jodlösung.

Die Resultate stimmen somit gut überein. 49,0 CC. Jodlösung reichten offenbar hin, die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, sie entsprechen 0,1014 Grm. arseniger Säure, während 0,100 Grm. in den verwendeten 10 CC. Lösung wirklich enthalten waren.

82. Titrirung der Schwefelsäure mittelst einer Bleilösung von bekanntem Gehalte, zu Seite 284. 3. Versuche von Grundmann.

1. 50 CC. Wasser, mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt, erforderten 0,15 einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, welche 165,57 Grm. in 1 Liter enthielt.

2. 50 CC. einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, enthaltend 10 Grm. im Liter, erforderten, nach Zusatz von etwas Jodkaliumlösung 5,85, 6,05 und 5,55 CC. obiger Bleilösung, somit nach Abzug von 0,15 CC. — 5,7, — 5,9 und 5,4, entsprechend schwefelsaurem Kali 0,495, — 0,513 und 0,470 statt 0,500 Grm.

3. Um zu erforschen, ob man durch Erhitzen der Lösung des schwefelsauren Kalis bessere Resultate erhalte, wurde bei den folgenden Versuchen die Lösung des schwefelsauren Kalis im Wasserbade erhitzt.

a. 30 CC. KO, SO_3 + 20 CC. Wasser erforderten 3,6 — 0,15 CC. PbO, NO_5. Erhalten 0,3005 statt 0,3 KO, SO_3.

b. 70 CC. KO, SO_3 + 50 CC. Wasser erforderten 8,35 — 0,25 CC. PbO, NO_5. Erhalten 0,7055 statt 0,700 KO, SO_3.

c. 10 CC. KO, SO_3 + 40 CC. Wasser erforderten 1,3 — 0,15 PbO, NO_5. Erhalten 0,1001 statt 0,100 KO, SO_3.

83. Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia (zu §. 134. b. α.).

1,9159 und 2,0860 Grm. reines krystallisirtes phosphorsaures Natron lieferten, nach §. 134. b. α. behandelt, 0,5941 und 0,6494 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Hieraus ergeben sich im phosphorsauren Natron 19,83 und 19,91 Proc. Phosphorsäure statt 19,83 Proc.

84. Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd (zu §. 134. c.).

Eine Lösung von reinem gewöhnlichen phosphorsauren Natron lieferte, als 30 CC. derselben mit schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon nach

§. 134. b. α. behandelt wurden, 0,3269 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, — 10 CC. enthielten somit 0,06982 Grm. Phosphorsäure.

10 CC. wurden nunmehr nach §. 134. c. mit essigsaurem Uranoxyd gefällt. Der nach dem Glühen mit etwas Salpetersäure behandelte und nochmals geglühte Niederschlag wog 0,3478 Grm., entsprechend 0,06954 Grm. Phosphorsäure.

85. Einfluss der Temperatur und einiger sonstiger Umstände auf die Empfindlichkeit der Jodamylumreaction (zu §. 148. I. a.).

Die hier anzuführenden Versuche sind mittlerweile in den Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 186 mitgetheilt worden. Ich halte es daher für überflüssig, sie nochmals hier abzudrucken.

86. Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung (zu §. 148. I. a.).

Die Versuchsreihe diente zur Entscheidung folgender Fragen:

a. Bleibt sich die Jodmenge gleich bei wechselnder Verdünnung?

b. Ist die Methode überhaupt richtig, d. h. findet wirklich die Umsetzung nach dem Schema statt: $HS + J = JH + S$?

Das angewandte Schwefelwasserstoffwasser befand sich in einem Kolben, durch dessen Kork zwei Röhren gingen, die eine war eine Heberröhre mit Quetschhahn zum Ablassen, die andere war kurz, an beiden Seiten offen und tauchte nicht in die Flüssigkeit.

Zur Frage a.

α. Man brachte etwa 30 CC. Jodlösung in eine Flasche, tarirte sie, liess Schwefelwasserstoffwasser einfliessen, bis die gelbe Farbe eben verschwunden, verstopfte, wog, setzte Stärkekleister zu, dann Jodlösung, bis blau.

70,2 Grm. SH Wasser erforderten 23,4 CC. Jodlösung, 100 also 33,33 CC.
68,4 Grm. erforderten 22,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,20 CC.

β. Man verfuhr auf gleiche Weise, verdünnte aber mit luftfreiem Wasser

61,5 Grm. SH Wasser + 200 Grm. Wasser erforderten 20,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,65 CC.
52,4 Grm. + 400 Grm. Wasser erforderten 17,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,77.

Die verwandte Jodlösung enthielt im Cubikcentimeter 0,00498 Jod. Die Resultate sind als hinlänglich übereinstimmend zu betrachten, da bei zunehmendem Wasserzusatz die Menge der Jodlösung sich nothwendiger Weise etwas vermehren musste.

Zur Frage b.

Nach a. enthielten, wenn man das Verhältniss 100 : 33,2 gelten lässt, 100 Grm. SH Wasser 0,02215 Grm. SH.

Es wurden jetzt 173,6 Grm. desselben Wassers unmittelbar darauf in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure abgelassen, das Schwefelarsen nach 24 Stunden abfiltrirt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Erhalten 0,0920 Grm., entsprechend 0,03814 SH oder in Proc. 0,02197.

Es ist somit auch die zweite Frage bejahend entschieden.

87. Bestimmung der Salpetersäure nach der modificirten Pelouze'schen Methode, zu S. 366.

Diese Versuche sind mittlerweile veröffentlicht in den Annal. d. Chem. und Pharm. 106. 217.

88. Bestimmung der Salpetersäure nach der Methode von J. Stein (zu S. 370. b.).

1,0938 Grm. salpetersaures Kali wurden nach Seite 370. b. behandelt. Erhalten 2,0528 Grm. bei 100° C. getrocknete arsensaure Ammonmagnesia. Hieraus berechnen sich 1,0924 Grm. Salpeter oder 99,87 statt 100,0.

89. Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (zu §. 154. 4.).

Setzt man zu Chlormagnesiumlösung etwas Chlorcalcium, dann wenig oxalsaures Ammon, so erhält man gar keinen Niederschlag, vermehrt man die Menge des oxalsauren Ammons etwas, so entsteht anfangs kein, allmählich ein geringer Niederschlag.

Setzt man aber einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon zu, so schlägt sich aller Kalk, mit ihm aber auch oxalsaure Magnesia, nieder. — Hieraus ergiebt sich, dass man bei Trennung beider Basen nothwendig einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon anzuwenden hat, dann aber auch — bei Anwesenheit von grösseren Mengen von Magnesia — darauf gefasst sein muss, Magnesia mit dem Kalk zu fällen, wie sich dies deutlich aus Nr. 90 ergiebt.

90. Versuche, betreffend die Trennung des Kalkes von der Magnesia (zu §. 154. 4.).

Zu den folgenden Versuchen wurde verwandt eine Chlorcalciumlösung, von der 10 CC. entsprachen 0,5618 CaO, CO_2, — eine Chlormagnesiumlösung, welche in 10 CC. 0,250 MgO enthielt, — eine Chlorammoniumlösung (1 : 8), Salmiakgeist, enthaltend 10 Proc. NH_3, — eine Lösung von 1 Thl. oxalsaurem Ammon in 24 Thln. Wasser, — Essigsäure, enthaltend 30 Proc. $\bar{A}HO$.

Die Fällung geschah bei gewöhnlicher Temperatur, — der Niederschlag des oxalsauren Kalks wurde nach 20 Stunden abfiltrirt.

a. Einfluss der Verdünnung.

α. 10 CC. $MgCl$., 10 CC. $CaCl$., 10 CC. NH_4Cl, 4 Tropfen NH_4O, 50 CC. Wasser, 20 CC. $NH_4O, \bar{O}$. Erhalten 0,5705 CaO, CO_2.

β. Wie α. statt 50 CC. 150 CC. Wasser. Erhalten 0,5670 CaO, CO_2.

b. Einfluss von Ammonüberschuss.

Wie a. β. + 10 CC. NH_4O. Erhalten 0,5614 Grm. CaO, CO_2.

c. Einfluss von Salmiaküberschuss.

Wie a. β. + 40 CC. NH_4Cl. Erhalten 0,5652 Grm.

d. Einfluss von Salmiak- und Ammonüberschuss.

Wie a. β. + 30 CC. NH_4Cl + 10 CC. NH_4O. Erhalten 0,5613.

e. Einfluss freier Essigsäure.

Wie a. β. — 4 Tropfen. NH_4O + 6 Tropfen $\bar{A}$. Erhalten 0,5594.

f. Einfluss von überschüssigem oxalsaurem Ammon in schwach alkalischer Lösung.

Wie a. β. + 20 CC. $NH_4O, \bar{O}$. Erhalten 0,5644 Grm. CaO, CO_2.

g. Einfluss von überschüssigem oxalsauren Ammon in stark alkalischer Lösung.

Wie a. β. + 10 CC. NH_4O + 20 CC. $NH_4O, \bar{O}$. Erhalten 0,5644.

h. Einfluss von überschüssigem oxalsauren Ammon bei Gegenwart von viel NH_4Cl und NH_4O.

Wie a. β. + 10 NH_4O + 30 NH_4Cl + 20 $NH_4O, \bar{O}$. Erhalten 0,5709.

i. Einfluss überschüssigen oxalsauren Ammons in durch $\bar{A}$ schwach saurer Lösung.

Wie a. β. — 4 Tropfen NH_4O + 6 Tropfen $\bar{A}$ + 20 CC. $NH_4O,\bar{O}$. — Erhalten 0,5661.

Es ist somit, wenn eine Lösung einigermaassen viel Magnesia enthält, stets Gefahr vorhanden, dass mit dem oxalsauren Kalk oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammonmagnesia niederfällt.

Eine zweite Versuchsreihe, wobei eine Auflösung von oxalsaurer Magnesia in Salzsäure mit Ammon unter mannigfach abgeänderten Umständen versetzt wurde und deren Details ich hier übergehe, lehrte gleichfalls, dass nach längerem Stehen stets oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammonmagnesia sich ausscheidet, wenn die Menge der in Lösung befindlichen Magnesia einigermaassen bedeutend ist, und dass dies sowohl beim Stehen in der Kälte als beim Stehen in der Wärme der Fall ist.

Eine dritte Versuchsreihe umfasste endlich durch doppelte Fällung ausgeführte Trennung des Kalks von der Magnesia, genau nach §. 154 (30). Die angewandten Lösungen waren die oben besprochenen mit Ausnahme der Chlormagnesiumlösung, welche in 10 CC. 0,2182 Grm. MgO enthielt.

10 CC. CaCl, 30 CC. MgCl, 20 CC. NH_4Cl, 300 CC. Wasser, 6 Tropfen Ammon, oxalsaures Ammon in genügendem Ueberschuss. Erhalten 0,5621 und 0,5652, im Mittel 0,5636 statt 0,5618 CaO, CO_2, ferner 0,6660 und 0,6489 MgO im Mittel 0,6574 statt 0,6546.

91. Versuche, betreffend die Trennung des Kupfers und des Cadmiums von Zink (zu Seite 423. β.), von Grundmann.

Die Versuche sind mittlerweile publicirt worden, siehe Journ. f. prakt. Chem. 73. 241.

92. Trennung des Jods vom Chlor nach Pisani, zu §. 169 (225).

0,2338 Grm. Jodkalium, in Wasser gelöst, + ½ CC. Jodstärkelösung verlangten 14 CC. $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,2322 Grm. Jodkalium.

0,3025 Grm. Jodkalium mit etwa der doppelten Menge Chlornatrium versetzt, verlangten 18,2 CC. Silberlösung = 0,3021 KJ.

0,2266 Grm. Jodkalium mit etwa dem hundertfachen Chlornatrium versetzt, verlangten 13,7 CC. Silberlösung = 0,2272 KJ.

93. Trennung des Jods vom Brom nach Pisani, zu §. 169. (229).

0,3198 Grm. Jodkalium mit dem Zweifachen Bromkalium versetzt, verlangten 19,2 CC. Zehntelnormal-Silberlösung = 0,3187 KJ.

94. Empfindlichkeit verschiedener Metalllösungen gegen Schwefelwasserstoff (zu Seite 574).

Zu je 500 CC. einer sehr verdünnten wässerigen Schwefelwasserstofflösung, enthaltend 0,003 SH in 1000 Thln. wurde gesetzt:

a. CuCl, gab schwärzliche Färbung.

b. AsO_3 in ClH gab erst nach 12 Stunden einen Niederschlag. Die Flüssigkeit war nach dieser Zeit noch nicht vollständig abgesetzt.

c. CdCl gab schon nach 1 Stunde einen schönen flockigen Niederschlag.

d. AgO, NO_5. Die Flüssigkeit erschien schwärzlich, erst nach 12 Stunden hatte sich der Niederschlag völlig abgesetzt.

e. HgCy. Die Flüssigkeit erschien schwärzlich. Erst nach 12 Stunden hatte sich der Niederschlag abgesetzt.

95. Versuch, Schwefelwasserstoff mit Cadmiumlösung zu bestimmen (zu Seite 574).

230,3 Grm. desselben Schwefelwasserstoffwassers, welches in den Versuchen Nr. 86 gedient hatte und das in 100 Grm. 0,02215 S H enthielt, wurden mit Chlorcadmiumlösung im Ueberschuss versetzt, nach 24 Stunden filtrirt und der bei 100° C. getrocknete Niederschlag gewogen. Erhalten 0,2395. Wäre der Niederschlag reines Schwefelcadmium gewesen, so würden sich daraus 0,0247 Proc. S H berechnen, somit zu viel. Man verpuffte daher eine Probe des Niederschlags mit kohlensaurem Natron und Salpeter und prüfte den Rückstand auf Chlor. Es trat deutliche Reaction ein.

96. Chlorimetrische Versuche zu §. 224 u. ff.

10 Grm. Chlorkalk wurden mit Wasser zu 1 Liter abgerieben. Die so erhaltene Flüssigkeit diente zu folgenden Versuchen:

a. Zur Prüfung nach der Gay-Lussac'schen Methode (zu §. 226). Erhalten 23,42 bis 23,52 Proc.

b. Zur Prüfung nach der Penot'schen Methode (§. 227). Erhalten 23,5 bis 23,5 Proc.

c. Zur Prüfung mittelst Eisens (§. 228, Modification a.). Erhalten 23,6 Proc.

d. Zur Prüfung nach der Bunsen'schen Methode (Seite 636. D.). Erhalten 23,6 bis 23,6 Proc.

97. Trocknen der Braunsteine (zu S. 637 u. 638).

Vier Pfännchen, je 8 Grm. Braunstein von 53 Proc. enthaltend, wurden zunächst im Wasserbade getrocknet. Nach 3 Stunden hatte I. 0,145, — nach 6 Stunden II. 0,15, — nach 9 Stunden III. 0,15, — nach 12 Stunden IV. 0,15 Grm. abgenommen. Als I. und II. lose bedeckt 12 Stunden im Zimmer stehen blieben, wog II. genau so viel als anfangs, bei I. fehlte nur 0,01 Grm.

Alle vier Pfännchen wurden jetzt 2 Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten betrug die Gewichtsabnahme eines jeden, im Hinblick auf das ursprüngliche Gewicht, übereinstimmend 0,180. Lose bedeckt im Zimmer stehend hatten I. und II. nach 60 Stunden wieder ihr ursprüngliches Gewicht durch Wiederanziehen der ausgetriebenen Feuchtigkeit erlangt. III. und IV. wurden 2 Stunden auf 150° C. erhitzt. Die Gewichtsabnahme eines jeden betrug 0,215 Grm. Die beiden Pfännchen blieben lose bedeckt im Zimmer stehen. Nach 72 Stunden wogen beide 0,05 weniger als am Anfang. Nimmt man an, dass ausgetriebene hygroskopische Feuchtigkeit beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen wird, so ergiebt sich, dass bei 150° C. mit der Feuchtigkeit schon ein wenig chemisch gebundenes Wasser entweicht, und dass somit beim Trocknen die Temperatur von 120° C. nicht überschritten werden darf. — Ausführlicher sind meine Versuche in Dingler's polyt. Journ. 185. 277 ff. mitgetheilt.

98. Vergleichende Braunsteinbestimmungen (zu §. 230).

Ein und derselbe Braunstein wurde bei 100° C. getrocknet und mit gröster Sorgfalt zwei Mal nach §. 230. A. und zwei Mal nach §. 230. C. analysirt. Die erstere Methode lieferte 61,33 und 61,42, die letztere 61,45 und 61,33 Proc.

99. Bestimmung des Silbers in silberhaltigem Blei (zu S. 668 1. und 671. 1. a.).

a. 10 Grm. Schwefelblei und 0,3 Grm. Schwefelsilber wurden nach §. 243. 1. behandelt und im Regulus das Silber nach S. 671. 1. a. bestimmt. Erhalten 8,093 Grm. Regulus und daraus 0,3458 Grm. Chlorsilber, anstatt 0,347 Grm.

b. 5 Grm. Schwefelblei und 0,05 Grm. Schwefelsilber lieferten 4,025 Grm. Regulus und 0,0562 Grm. Chlorsilber anstatt 0,0578 Grm.

c. 10 Grm. Schwefelblei und 0,01 Grm. Schwefelsilber lieferten 7,7384 Grm. Regulus und 0,0106 Grm. Chlorsilber anstatt 0,0115 Grm.

100. Maassanalytische Bestimmung des Zinks nach Schaffner (zu S. 676. 2.).

2,1081 Grm. Zinkoxyd brachte man nach §. 245. a. in ammoniakalische Lösung und verdünnte auf 500 CC.

a. 50 CC. dieser Lösung, erst mit 4, dann noch mit 2 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, erforderten 25,3 CC. einer Schwefelnatriumlösung. Zu 6 Tropfen Eisenchlorid in 75 CC. ammoniakalischen Wassers suspendirt, waren bis zur deutlichen Färbung erforderlich 1,5 CC. Schwefelnatriumlösung, also bleiben für die Zinklösung 25,8 — 1,5 gleich 23,8.

b. 30 CC. erforderten in gleicher Weise 15,3 (nach der Correction).

c. 25 CC. „ „ „ „ 13,1 („ „ „).

Nach a. erfordern 100 CC. Zinklösung 47,6 CC. Schwefelnatriumlösung.

„ b. „ „ „ „ 51,0 „ „ „

„ c. „ „ „ „ 52,4 „ „

Nachtrag.

Bestimmung des Antimons und Trennung desselben von Arsen und Zinn, nach Bunsen*).

a. Bestimmung des Antimons.

Bunsen empfiehlt, das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd (SbO_4) zu wägen und giebt zwei Methoden an, um Schwefelantimon, als welches das Antimon bei Analysen gewöhnlich gefällt wird, in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen.

α. Man behandelt das trockene Schwefelantimon, nachdem man es mit einigen Tropfen einer Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht benetzt hat, mit der acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure**) in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porzellantiegel, und lässt die Säure allmählich im Wasserbade verdunsten. Der Schwefel scheidet sich anfangs als feines Pulver aus, oxydirt sich aber während des Eindampfens leicht und vollständig. Die im Tiegel zurückbleibende weisse Masse besteht aus Antimonsäure und Schwefelsäure und lässt sich durch Glühen ohne Verlust in antimonsaures Antimonoxyd überführen. Ist dem zu oxydirenden Niederschlag ein grosser Ueberschuss von freiem Schwefel beigemengt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff (siehe unten).

β. Man mengt das Schwefelantimon mit der 30- bis 50fachen Menge reinen, am besten auf nassem Wege (§. 60. 4) dargestellten Quecksilberoxyds und erhitzt das Gemenge allmählich in einem offenen Porzellantiegel. Sobald die

*) Annalen der Chemie und Pharmacie 106, 3.

**) Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht lässt sich hierzu nicht anwenden, da ihr Siedepunkt nicht wie der der rauchenden Säure bei 86°, also unter dem Schmelzpunkte des Schwefels, sondern fast 10° über letzterem liegt. In Folge dieses Umstandes schmilzt bei Anwendung einer Säure von 1,42 specif. Gewicht der ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammen, welche der Oxydation hartnäckig widerstehen.

Oxydation beginnt, was man an der plötzlich eintretenden Entwickelung grauer Quecksilberdämpfe erkennt, mässigt man die Temperatur. Lässt die Entwickelung der Dämpfe nach, so steigert man die Temperatur wieder, beachtet aber stets, dass keine reducirenden Flammengase mit dem Inhalt des Tiegels zusammentreffen. Die letzten Spuren Quecksilberoxyd entfernt man über dem Gasgebläse und wägt dann das als zartes, weisses Pulver zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd. Da das Quecksilberoxyd in der Regel eine Spur fixen Rückstand beim Glühen lässt, so bestimmt man denselben ein für alle Mal, wägt das zugesetzte Quecksilberoxyd annähernd und zieht die bekannte Spur seines fixen Rückstandes von dem antimonsauren Antimonoxyd ab. — Weit rascher als im Porzellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds im Platintiegel. Derselbe muss aber, um ihn vor der Einwirkung des Antimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd gut ausgefüttert werden *). — Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel, so muss dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil sonst eine schwache Verpuffung unvermeidlich ist. Der zum Auswaschen benutzte Schwefelkohlenstoff kann auf die leichteste Art rectificirt und dann von Neuem verwendet werden, so dass man zum Auswaschen eines Niederschlages nicht mehr als 10 bis 15 Grm. Schwefelkohlenstoff bedarf.

b. Trennung des Arsens von Antimon und Zinn.

Diese neue Trennungsmethode gründet sich auf das verschiedene Verhalten der frisch gefällten Schwefelverbindungen der genannten Metalle gegen saures schwefligsaures Kali. Digerirt man frisch gefälltes Schwefelarsen mit schwefliger Säure und diesem Salze, so wird der Niederschlag gelöst, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali ($2\,As\,S_3 + 8\,(KO,\,2\,SO_2) = 2\,(KO,\,As\,O_3) + 6\,(KO,\,S_2\,O_2) + S_3 + 7\,SO_2$). Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide lassen sich daher einfach dadurch von Schwefelarsen trennen, dass man die Lösung der drei Schwefelmetalle in Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss

*) Die Ausfütterung bewerkstelligt Bunsen auf folgende Art. Man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohres vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der inneren Höhlung des Tiegels annimmt. Man sprengt nun den Boden dieses Kölbchens ab, schmilzt den scharfen Rand vorsichtig glatt und erhält auf diese Weise eine hohle, oben und unten offene Patrize, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrize bildet. Um mit Hülfe dieses Instrumentes die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefüllten Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrize eindringende Oxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer $^1/_2$ bis 1 Linie dicken Schicht Quecksilberoxyd ausgekleidet, die nach Entfernung der Patrize hinlänglich fest haftet, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten.

einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann so lange kocht, bis etwa $^2/_3$ des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das zurückbleibende Schwefelantimon oder Schwefelzinn ist arsenfrei, das Filtrat enthält alles Arsen und kann unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. — Zum Behufe der Bestimmung des Arsens oxydirt Bunsen das trockene Schwefelarsen sammt dem Filter mit rauchender Salpetersäure, erwärmt die ein wenig verdünnte Lösung gelinde mit etwas chlorsaurem Kali (um die aus dem Papier gebildeten Substanzen vollständiger zu oxydiren) und bestimmt endlich das Arsen als arsensaure Ammonmagnesia. — Bei Trennung des Schwefelzinns von der Lösung des arsenigsauren Kalis ist zu beachten, dass man das Schwefelzinn mit concentrirter Kochsalzlösung auswaschen muss, weil beim Auswaschen mit reinem Wasser die Flüssigkeit trübe durchs Filter läuft. Sobald der Niederschlag vollständig mit Kochsalzlösung ausgewaschen ist, verdrängt man diese mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, welche einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Dieses letztere Waschwasser darf dem ersteren kochsalzhaltigen nicht zugefügt werden, da das essigsaure Ammon der vollständigen Ausfällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt.

Die Analysen, welche Bunsen als Belege angeführt hat, haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

II. Tabellen zur Berechnung der Analysen.

Tabelle 1.

Aequivalente der im Buche vorkommenden Grundstoffe *).

		O = 100.	H = 1.	
Aluminium	Al	170,42	13,63	(Berzelius).
Antimon	Sb	1503,80	120,30	(Schneider **).
Arsenik	As	937,50	75,00	(Pelouze, Berzelius).
Baryum	Ba	857,32	68,59	(Marignac).
Blei	Pb	1294,65	103,57	(Berzelius).
Boron	B	138,05	11,04	(Berzelius).
Brom	Br	999,62	79,97	(Marignac ***).
Cadmium	Cd	700,00	56,00	(C. v. Hauer †).
Calcium	Ca	250,00	20,00	(Dumas, — Erdmann und Marchand).
Chlor	Cl	443,28	35,46	(Marignac ***).

*) Ich gebe in dieser Uebersicht die Aequivalentzahlen, wie sie die besten älteren und neueren Untersuchungen unmittelbar ergeben haben. — Die Aequivalente einer nicht geringen Zahl von Körpern weichen von den früher angenommenen ab, obgleich darüber keine neuen Untersuchungen gemacht wurden. Es rührt dies daher, dass sie aus anderen Aequivalenten abgeleitet sind, welche inzwischen eine Berichtigung erfahren haben. Die Natur der Sache erheischte es, dass die ursprünglichen Versuche mit Zugrundelegung der berichtigten Aequivalente umgerechnet werden mussten. Ich habe diess gethan, auch in der vorigen Auflage die Belege abdrucken lassen. Da sie somit nöthigenfalls dort nachgesehen werden können, so halte ich nochmaligen Abdruck in dieser Auflage für entbehrlich. — Eine sehr belehrende Zusammenstellung der Quellen, aus denen unsere heutige Kenntniss der Aequivalente stammt, findet sich im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, 2. Auflage, Bd. 2, 463, Artikel Atomgewichte von A. Strecker.

**) Poggend. Annal. 98, 293; aus Schneider's ersten Versuchen (Journ. f. prakt. Chemie, 68, 117) ergaben sich 1503 oder 120,2, d. h. die Zahlen, welche ich auf Seite 154 gebraucht habe.

***) Nach Berzelius's Revision.

†) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien. XXV, 118. — Ich habe in der Tabelle diese mit grosser Sorgfalt ermittelte Aequivalentzahl aufgenommen, obgleich Seite 151 das Stromeyer'sche = 696,77 oder 55,74 angenommen ist. Zur Zeit als die erste Lieferung dieses Werkes bearbeitet wurde, war die Hauer'sche Arbeit noch nicht erschienen.

		O = 100.	H = 1.	
Chrom	Cr	328,00	26,24*)	(Berlin, — Péligot).
Eisen	Fe	350,00	28,00	(Erdmann und Marchand)
Fluor	Fl	237,50	19,00	(Louyet).
Gold	Au	2458,33	196,67	(Berzelius).
Jod	J	1586,00	126,88	(Marignac **).
Kalium	K	488,86	39,11	(» **).
Kobalt	Co	375,00	30,00	(Schneider).
Kohlenstoff	C	75,00	6,00	(Dumas, — Erdmann und Marchand).
Kupfer	Cu	396,00	31,68	(Erdmann und Marchand).
Lithium	Li	86,89	6,95	(Mallet).
Magnesium	Mg	150,19	12,00	(Marchand und Scheerer).
Mangan	Mn	344,68	27,57	(Berzelius).
Molybdän	Mo	575,00	46,00	(Berlin).
Natrium	Na	287,44	23,00	(Pelouze).
Nickel	Ni	362,50	29,00	(Schneider).
Palladium	Pd	665,48	53,24	(Berzelius).
Phosphor	P	387,50	31,00	(Schrötter).
Platin	Pt	1236,75	98,94	(Andrews).
Quecksilber	Hg	1250,60	100,05	(Erdmann und Marchand).
Sauerstoff	O	100,00	8,00	
Schwefel	S	200,00	16,00	(Erdmann und Marchand).
Selen	Se	493,75	39,5	(Berzelius, — Sacc, — Erdmann und Marchand, im Mittel).
Silber	Ag	1349,66	107,97	(Marignac **).
Silicium	Si	185,18***)	14,81	(Berzelius).
Stickstoff	N	175,06	14,00	(Marignac **).
Strontium	Sr	545,93	43,67	(Stromeyer).
Titan	Ti	312,50	25,00	(Pierre).
Uran	Ur	742,87	59,40	(Ebelmen).
Wasserstoff	H	12,50	1,00	(Dumas).
Wismuth	Bi	2599,95	208,00	(Schneider).
Zink	Zn	406,59	32,53	(Axel Erdmann).
Zinn	Sn	725,00	58,00	(Mulder).

*) Ich habe S. 188 das Aequivalent des Chroms, nach den Bestimmungen von Moberg, Lefort und Wildenstein zu 334,7 oder 26,78 angenommen, halte es aber nach Berlin's Berichtigung der Lefort'schen Versuche (Journ. für prakt. Chem. 71. 191) für angemessener, der obigen Aequivalentzahl den Vorzug zu geben.

**) Nach Berzelius' Revision.

***) 185,18 ist ⅔ der Berzelius'schen Zahl 277,778, weil ich die Kieselsäure als SiO_3 betrachtet habe.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Basen und Sauerstoffsäuren.

a. Basen.

Gruppe:					
I.	Kali	K	488,86	39,11	83,02
		O	100,00	8,00	16,98
		KO	588,86	47,11	100,00
	Natron	Na	287,44	23,00	74,19
		O	100,00	8,00	25,81
		NaO	387,44	31,00	100,00
	Lithion	Li	86,89	6,95	46,49
		O	100,00	8,00	53,51
		LiO	186,89	14,95	100,00
	Ammoniumoxyd	NH_4	225,06	18,00	69,23
		O	100,00	8,00	30,77
		NH_4O	325,06	26,00	100,00
II.	Baryt	Ba	857,32	68,59	89,55
		O	100,00	8,00	10,45
		BaO	957,32	76,59	100,00
	Strontian	Sr	545,93	43,67	84,52
		O	100,00	8,00	15,48
		SrO	645,93	51,67	100,00
	Kalk	Ca	250,00	20,00	71,43
		O	100,00	8,00	28,57
		CaO	350,00	28,00	100,00
	Magnesia	Mg	150,19	12,00	60,03
		O	100,00	8,00	39,97
		MgO	250,19	20,00	100,00

Gruppe:					
III.	Thonerde	Al_2	340,84	27,26	53,19
		O_3	300,00	24,00	46,81
		Al_2O_3	640,84	51,26	100,00
	Chromoxyd	Cr_2	656,00	52,48	68,62
		O_3	300,00	24,00	31,38
		Cr_2O_3	956,00	76,48	100,00
IV.	Zinkoxyd	Zn	406,59	32,53	80,26
		O	100,00	8,00	19,74
		ZnO	506,59	40,53	100,00
	Manganoxydul	Mn	344,68	27,57	77,51
		O	100,00	8,00	22,49
		MnO	444,68	35,57	100,00
	Manganoxyd	Mn_2	689,36	55,14	69,67
		O_3	300,00	24,00	30,33
		Mn_2O_3	989,36	79,14	100,00
	Nickeloxydul	Ni	362,50	29,00	78,38
		O	100,00	8,00	21,62
		NiO	462,50	37,00	100,00
	Kobaltoxydul	Co	375,00	30,00	78,95
		O	100,00	8,00	21,05
		CoO	475,00	38,00	100,00
	Kobaltoxyd	Co_2	750,00	60,00	71,43
		O_3	300,00	24,00	28,57
		Co_2O_3	1050,00	84,00	100,00
	Eisenoxydul	Fe	350,00	28,00	77,78
		O	100,00	8,00	22,22
		FeO	450,00	36,00	100,00
	Eisenoxyd	Fe_2	700,00	56,00	70,00
		O_3	300,00	24,00	30,00
		Fe_2O_3	1000,00	80,00	100,00

Gruppe:					
V.	Silberoxyd	Ag	1349,66	107,97	93,10
		O	100,00	8,00	6,90
		AgO	1449,66	115,97	100,00
	Bleioxyd	Pb	1294,65	103,57	92,83
		O	100,00	8,00	7,17
		PbO	1394,65	111,57	100,00
	Quecksilberoxydul	Hg_2	2501,20	200,10	96,16
		O	100,00	8,00	3,84
		Hg_2O	2601,20	208,10	100,00
	Quecksilberoxyd	Hg	1250,60	100,05	92,59
		O	100,00	8,00	7,41
		HgO	1350,60	108,05	100,00
	Kupferoxydul	Cu_2	792,00	63,36	88,79
		O	100,00	8,00	11,21
		Cu_2O	892,00	71,36	100,00
	Kupferoxyd	Cu	396,00	31,68	79,84
		O	100,00	8,00	20,16
		CuO	496,00	39,68	100,00
	Wismuthoxyd	Bi	2599,95	208,00	89,655
		O_3	300,00	24,00	10,345
		BiO_3	2899,95	232,00	100,00
	Cadmiumoxyd	Cd	700,00	56,00	87,50
		O	100,00	8,00	12,50
		CdO	800,00	64,00	100,00
VI.	Goldoxyd	Au	2458,33	196,67	89,12
		O_3	300,00	24,00	10,88
		AuO_3	2758,33	220,67	100,00
	Platinoxyd	Pt	1236,75	98,94	86,08
		O_2	200,00	16,00	13,92
		PtO_2	1436,75	114,94	100,00

Gruppe:					
VI.	Antimonoxyd	Sb	1503,80	120,30	83,37
		O_3	300,00	24,00	16,63
		SbO_3	1803,80	144,30	100,00
	Zinnoxydul	Sn	725,00	58,00	87,88
		O	100,00	8,00	12,12
		SnO	825,00	66,00	100,00
	Zinnoxyd	Sn	725,00	58,00	78,38
		O_2	200,00	16,00	21,62
		SnO_2	925,00	74,00	100,00
	Arsenige Säure	As	937,50	75,00	75,76
		O_3	300,00	24,00	24,24
		AsO_3	1237,50	99,00	100,00
	Arsensäure	As	937,50	75,00	65,22
		O_5	500,00	40,00	34,78
		AsO_5	1437,50	115,00	100,00

b. Säuren.

Chromsäure	Cr	328,00	26,24	52,23
	O_3	300,00	24,00	47,77
	CrO_3	628,00	50,24	100,00
Schwefelsäure	S	200,00	16,00	40,00
	O_3	300,00	24,00	60,00
	SO_3	500,00	40,00	100,00
Phosphorsäure	P	387,50	31,00	43,66
	O_5	500,00	40,00	56,34
	PO_5	887,50	71,00	100,00
Borsäure	B	138,05	11,04	31,51
	O_3	300,00	24,00	68,49
	BO_3	438,05	35,04	100,00

Oxalsäure	C_2	150,00	12,00	33,33
	O_3	300,00	24,00	66,67
	C_2O_3	450,00	36,00	100,00
Kohlensäure	C	75,00	6,00	27,27
	O_2	200,00	16,00	72,73
	CO_2	275,00	22,00	100,00
Kieselsäure	Si	185,18	14,81	48,08
	O_2	200,00	16,00	51,92
	SiO_2	385,18	30,81	100,00
Salpetersäure	N	175,06	14,00	25,93
	O_5	500,00	40,00	74,07
	NO_5	675,06	54,00	100,00
Chlorsäure	Cl	443,28	35,46	46,99
	O_5	500,00	40,00	53,01
	ClO_5	943,28	75,46	100,00

Tabelle 3.

Reduction von gefundenen Verbindungen auf gesuchte Bestandtheile durch einfache Multiplication oder Division.

(Diese Tabelle umfasst nur einige der am häufigsten vorkommenden Verbindungen. — Die mit ! versehenen Angaben liefern absolut genaue Resultate. — Für bestimmte Untersuchungen kann man sich die Tabelle nach Bedürfniss erweitern nach den §. 199 besprochenen Methoden.

Zur unorganischen Analyse.

Blei.

Bleioxyd × 0,9283 = Blei.

Chlor.

Chlorsilber × 0,24724 = Chlor.

Eisen.

! Eisenoxyd × 0,7 = 2 Eisen.
! Eisenoxyd × 0,9 = 2 Eisenoxydul.

Kali.

Chlorkalium × 0,52445 = Kalium.
Schwefelsaures Kali × 0,5408 = Kali.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Kaliumplatinchlorid} \times 0{,}30507 \\ \quad\text{oder} \\ \dfrac{\text{Kaliumplatinchlorid}}{3{,}278} \ldots\ldots\end{array}\right\} = \text{Chlorkalium.}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Kaliumplatinchlorid} \times 0{,}19272 \\ \quad\text{oder} \\ \dfrac{\text{Kaliumplatinchlorid}}{5{,}188} \ldots\ldots\end{array}\right\} = \text{Kali.}$$

Kohlensäure.

! Kohlensaurer Kalk × 0,44 = Kohlensäure.

Kupfer.

Kupferoxyd × 0,79839 = Kupfer.

Magnesia.

Pyrophosphorsaure Magnesia × 0,36036 = 2 Magnesia.

Mangan.

Manganoxyduloxyd × 0,72107 = 3 Mangan.
Manganoxyduloxyd × 0,9303 = 3 Manganoxydul.

Natron.

Chlornatrium × 0,5302 = Natron.
Schwefelsaures Natron × 0,43658 = Natron.

Phosphorsäure.

Pyrophosphorsaure Magnesia × 0,6396 = Phosphorsäure.

$$\left.\begin{array}{l} \text{Phosphorsaures Uranoxyd } (2\,Ur_2\,O_3,\ P\,O_5) \times 0{,}2 \\ \qquad\text{oder} \\ \dfrac{\text{Phosphorsaures Uranoxyd}}{5} \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} = \text{Phosphorsäure.}$$

Schwefel.

Schwefelsaurer Baryt × 0,13724 = Schwefel.

Schwefelsäure.

Schwefelsaurer Baryt × 0,34309 = Schwefelsäure.

Zur organischen Analyse.

Kohlenstoff.

$$\left.\begin{array}{l} \text{Kohlensäure} \times 0{,}2727 \\ \qquad\text{oder} \\ \dfrac{\text{Kohlensäure}}{3{,}666} \ldots\ldots \\ \qquad\text{oder} \\ \dfrac{!\ \text{Kohlensäure}}{11} \times 3 \ldots \end{array}\right\} = \text{Kohlenstoff.}$$

Wasserstoff.

$$\left.\begin{array}{l} \text{Wasser} \times 0{,}11111 \\ \qquad\text{oder} \\ \dfrac{!\ \text{Wasser}}{9} \ldots\ldots \end{array}\right\} = \text{Wasserstoff.}$$

Stickstoff.

Platinsalmiak × 0,06271 = Stickstoff.
Platin × 0,1415 = Stickstoff.

Tabelle

Dieselbe giebt die Menge des gesuchte

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Aluminium	Thonerde Al_2O_3	Aluminium Al_2	0,53186	1,06373
(Ammonium)	Chlorammonium NH_4Cl	Ammoniak NH_3	0,31804	0,63608
	Ammoniumplatinchlorid $NH_4Cl, PtCl_2$	Ammoniumoxyd NH_4O	0,11644	0,23288
	Ammoniumplatinchlorid $NH_4Cl, PtCl_2$	Ammoniak NH_3	0,07614	0,15228
Antimon	Antimonoxyd SbO_3	Antimon Sb	0,83368	1,66736
	Antimonsulfür SbS_3	Antimon Sb	0,71479	1,42959
	Antimonsulfür SbS_3	Antimonoxyd SbO_3	0,85740	1,71480
	Antimonige Säure SbO_4	Antimonoxyd SbO_3	0,94747	1,89494
Arsenik	Arsenige Säure AsO_3	Arsen As	0,75758	1,51516
	Arsensäure AsO_5	Arsen As	0,65217	1,30435
	Arsensäure AsO_5	Arsenige Säure AsO_3	0,86087	1,72174
	Arsensulfür AsS_3	Arsenige Säure AsO_3	0,80488	1,60975
	Arsensulfür AsS_3	Arsensäure AsO_5	0,93496	1,86992
	Arsens. Ammonmagnesia $2MgO, NH_4O, AsO_5 + aq$	Arsensäure AsO_5	0,60526	1,21053
	Arsens. Ammonmagnesia $2MgO, NH_4O, AsO_5 + aq.$	Arsenige Säure AsO_3	0,52105	1,04210
Baryum	Baryt BaO	Baryum Ba	0,89554	1,79108

l.

Bestandtheils für jede Zahl der gefundenen Verbindung an.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,59559	2,12746	2,65932	3,19118	3,72305	4,25491	4,78678
0,95413	1,27217	1,59021	1,90825	2,22629	2,54433	2,86237
0,34932	0,46576	0,58220	0,69864	0,81508	0,93152	1,04796
0,22842	0,30456	0,38070	0,45684	0,53299	0,60913	0,68527
2,50104	3,33472	4,16840	5,00208	5,83576	6,66944	7,50312
2,14438	2,85918	3,57397	4,28877	5,00356	5,71836	6,43315
2,57219	3,42959	4,28699	5,14439	6,00179	6,85918	7,71658
2,84242	3,78989	4,73736	5,68483	6,63230	7,57978	8,52725
2,27274	3,03032	3,78790	4,54548	5,30306	6,06064	6,81822
1,95652	2,60870	3,26087	3,91304	4,56522	5,21739	5,86957
2,58261	3,44348	4,30435	5,16521	6,02608	6,88695	7,74782
2,41463	3,21951	4,02439	4,82927	5,63415	6,43902	7,24390
2,80488	3,73984	4,67480	5,60975	6,54471	7,47967	8,41463
1,81579	2,42105	3,02631	3,63158	4,23684	4,84210	5,44737
1,56316	2,08421	2,60526	3,12631	3,64736	4,16842	4,68947
2,68662	3,58216	4,47770	5,37325	6,26879	7,16433	8,05987

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Baryum	Schwefelsaurer Baryt	Baryt	0,65690	1,31380
	BaO, SO_3	BaO		
	Kohlensaurer Baryt	Baryt	0,77684	1,55369
	BaO, CO_2	BaO		
	Kieselfluorbaryum	Baryt	0,54548	1,09096
	$BaFl, SiFl_2$	BaO		
Blei	Bleioxyd	Blei	0,92830	1,85660
	PbO	Pb		
	Schwefelsaures Bleioxyd	Bleioxyd	0,73609	1,47219
	$PbO\ SO_3$	PbO		
	Chlorblei	Bleioxyd	0,80248	1,60495
	$PbCl$	PbO		
	Chlorblei	Blei	0,74494	1,48987
	$PbCl$	Pb		
	Schwefelblei	Bleioxyd	0,93309	1,86619
	PbS	PbO		
Boron	Borsäure	Bor	0,31515	0,63029
	BO_3	B		
Brom	Bromsilber	Brom	0,42550	0,85100
	$AgBr$	Br		
Cadmium	Cadmiumoxyd	Cadmium	0,87500	1,75000
	CdO	Cd		
Calcium	Kalk	Calcium	0,71429	1,42857
	CaO	Ca		
	Schwefelsaurer Kalk	Kalk	0,41176	0,82353
	CaO, SO_3	CaO		
	Kohlensaurer Kalk	Kalk	0,56000	1,12000
	CaO, CO_2	CaO		
Chlor	Chlorsilber	Chlor	0,24724	0,49448
	$AgCl$	Cl		
	Chlorsilber	Salzsäure	0,25421	0,50842
	$AgCl$	ClH		
Chrom	Chromoxyd	Chrom	0,68619	1,37238
	Cr_2O_3	Cr_2		
	Chromoxyd	Chromsäure	1,31381	2,62762
	Cr_2O_3	$2\ CrO_3$		
	Chromsaures Bleioxyd	Chromsäure	0,31049	0,62097
	PbO, CrO_3	CrO_3		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,97070	2,62760	3,28450	3,94140	4,59830	5,25520	5,91210
2,33053	3,10737	3,88421	4,66106	5,43790	6,21474	6,99158
1,63644	2,18192	2,72740	3,27288	3,81836	4,36384	4,90932
2,78490	3,71320	4,64150	5,56980	6,49810	7,42640	8,35470
2,20829	2,94438	3,68048	4,41658	5,15268	5,88878	6,62487
2,40743	3,20990	4,01238	4,81486	5,61734	6,41982	7,22229
2,23480	2,97974	3,72468	4,46962	5,21455	5,95949	6,70442
2,79928	3,73238	4,66547	5,59856	6,53166	7,46475	8,39785
0,94544	1,26058	1,57573	1,89088	2,20602	2,52117	2,83631
1,27650	1,70200	2,12750	2,55300	2,97850	3,40400	3,82950
2,62500	3,50000	4,37500	5,25000	6,12500	7,00000	7,87500
2,14286	2,85714	3,57143	4,28571	5,00000	5,71429	6,42857
1,23529	1,64706	2,05882	2,47059	2,88235	3,29412	3,70588
1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48000	5,04000
0,74172	0,98896	1,23620	1,48344	1,73068	1,97792	2,22516
0,76263	1,01684	1,27105	1,52526	1,77947	2,03368	2,28789
2,05858	2,74477	3,43096	4,11715	4,80334	5,48954	6,17573
3,94142	5,25523	6,56904	7,88285	9,19666	10,51046	11,82427
0,93146	1,24195	1,55244	1,86293	2,17341	2,48390	2,79439

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Eisen	Eisenoxyd	Eisen	0,70000	1,4000
	$Fe_2 O_3$	Fe_2		
	Eisenoxyd	Eisenoxydul	0,90000	1,80000
	$Fe_2 O_3$	2 Fe O		
Fluor	Fluorcalcium	Fluor	0,48718	0,97436
	Ca Fl	Fl		
	Kieselfluor	Fluor	0,71950	1,43900
	$Si Fl_2$	2 Fl		
Jod	Jodsilber	Jod	0,54025	1,08050
	Ag J	J		
	Palladiumjodür	Jod	0,70443	1,40886
	Pd J	J		
Kalium	Kali	Kalium	0,83018	1,66036
	KO	K		
	Schwefelsaures Kali	Kali	0,54080	1,08161
	$KO SO_3$	KO		
	Salpetersaures Kali	Kali	0,46590	0,93179
	KO, NO_5	KO		
	Chlorkalium	Kalium	0,52445	1,04890
	K Cl	K		
	Chlorkalium	Kali	0,63173	1,26346
	K Cl	KO		
	Kaliumplatinchlorid	Kali	0,19272	0,38545
	$K Cl, Pt Cl_2$	KO		
	Kaliumplatinchlorid	Chlorkalium	0,30507	0,61015
	$KCl, Pt Cl_2$	K Cl		
Kobalt	Kobalt	Kobaltoxydul	1,26667	2,53333
	Co	Co O		
	Schwefels. Kobaltoxydul	Kobaltoxydul	0,48718	0,97436
	CoO, SO_3	Co		
Kohlenstoff	Kohlensäure	Kohlenstoff	0,27273	0,54546
	CO_2	C		
	Kohlensaurer Kalk	Kohlensäure	0,44000	0,88000
	$Ca O, CO_2$	$C O_2$		
Kupfer	Kupferoxyd	Kupfer	0,79839	1,59677
	Cu O	Cu		
	Kupfersulfür	Kupfer	0,79839	1,59677
	$Cu_2 S$	Cu		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,10000	2,80000	3,50000	4,20000	4,90000	5,60000	6,30000
2,70000	3,60000	4,50000	5,40000	6,30000	7,20000	8,10000
1,46154	1,94872	2,43590	2,92307	3,41027	3,89743	4,38461
2,15850	2,87800	3,59750	4,31700	5,03650	5,75600	6,47550
1,62075	2,16100	2,70125	3,24150	3,78175	4,32200	4,86225
2,11329	2,81772	3,52215	4,22658	4,93101	5,63544	6,33987
2,49054	3,32072	4,15090	4,98108	5,81126	6,64144	7,47162
1,62241	2,16321	2,70402	3,24482	3,78563	4,32643	4,86723
1,39769	1,86359	2,32949	2,79539	3,26129	3,72719	4,19309
1,57335	2,09780	2,62225	3,14669	3,67114	4,19559	4,72004
1,89519	2,52692	3,15865	3,79037	4,42210	5,05383	5,68556
0,57817	0,77090	0,96362	1,15634	1,34907	1,54179	1,73452
0,91522	1,22030	1,52537	1,83044	2,13552	2,44059	2,74567
3,80000	5,06666	6,33333	7,60000	8,86666	10,13333	11,39999
1,46154	1,94872	2,43590	2,92308	3,41026	3,89744	4,38462
0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18181	2,45455
1,32000	1,76000	2,20000	2,64000	3,08000	3,52000	3,96000
2,39516	3,19355	3,99193	4,79032	5,58871	6,38710	7,18548
2,39516	3,19355	3,99193	4,79032	5,58871	6,38710	7,18548

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Magnesium	Magnesia MgO	Magnesium Mg	0,60030	1,20061
	Schwefelsaure Magnesia MgO, SO_3	Magnesia MgO	0,33350	0,66700
	Pyrophosphors.Magnesia $PO_5, 2MgO$	Magnesia $2MgO$	0,36036	0,72072
Mangan	Manganoxydul MnO	Mangan Mn	0,77512	1,55024
	Manganoxyduloxyd $MnO + Mn_2O_3$	Mangan Mn_3	0,72107	1,44214
	Manganoxyd Mn_2O_3	Mangan Mn_2	0,69678	1,39356
	Schwefelsaures Manganoxydul MnO, SO_3	Manganoxydul MnO	0,47072	0,94144
Natrium	Natron NaO	Natrium Na	0,74190	1,48379
	Schwefelsaures Natron NaO, SO_3	Natron NaO	0,43658	0,87316
	Salpetersaures Natron NaO, NO_5	Natron NaO	0,36465	0,72930
	Chlornatrium $NaCl$	Natron NaO	0,53022	1,06043
	Chlornatrium $NaCl$	Natrium Na	0,39337	0,78673
	Kohlensaures Natron NaO, CO_2	Natron NaO	0,58487	1,16974
Nickel	Nickeloxydul NiO	Nickel Ni	0,78378	1,56757
Phosphor	Phosphorsäure PO_5	Phosphor P	0,43662	0,87324
	Pyrophosphrs. Magnesia $PO_5, 2MgO$	Phosphorsäure PO_5	0,63964	1,27928
	Phosphors. Eisenoxyd Fe_2O_3, PO_5	Phosphorsäure PO_5	0,47020	0,94040
	Phosphors. Silberoxyd $PO_5, 3AgO$	Phosphorsäure PO_5	0,16949	0,33898

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,80091	2,40121	3,00151	3,60182	4,20212	4,80242	5,40273
1,00051	1,33401	1,66751	2,00101	2,33451	2,66802	3,00152
1,08108	1,44144	1,80180	2,16216	2,52252	2,88288	3,24324
2,32536	3,10048	3,87560	4,65072	5,42584	6,20096	6,97608
2,16321	2,88428	3,60535	4,32641	5,04748	5,76855	6,48962
2,09034	2,78712	3,48390	4,18068	4,87746	5,57424	6,27102
1,41217	1,88289	2,35361	2,82433	3,29505	3,76578	4,23650
2,22569	2,96758	3,70948	4,45137	5,19327	5,93516	6,67706
1,30975	1,74633	2,18291	2,61949	3,05607	3,49265	3,92924
1,09395	1,45860	1,82325	2,18789	2,55254	2,91719	3,28184
1,59065	2,12086	2,65108	3,18130	3,71151	4,24173	4,77194
1,18009	1,57346	1,96683	2,36019	2,75356	3,14692	3,54029
1,75460	2,33947	2,92434	3,50921	4,09407	4,67894	5,26381
2,35135	3,13514	3,91892	4,70270	5,48649	6,27027	7,05406
1,30986	1,74648	2,18309	2,61971	3,05633	3,49295	3,92957
1,91892	2,55856	3,19820	3,83784	4,47748	5,11712	5,75676
1,41060	1,88080	2,35099	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
0,50847	0,67796	0,84745	1,01694	1,18643	1,35592	1,52541

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Phosphor	Pyrophosphorsaures Silberoxyd PO_5, 2 Ag O	Phosphorsäure PO_5	0,23437	0,46874
Quecksilber	Quecksilber Hg_2	Quecksilberoxydul Hg_2 O	1,03998	2,07996
	Quecksilber Hg	Quecksilberoxyd Hg O	1,07996	2,15992
	Quecksilberchlorür Hg_2 Cl	Quecksilber Hg_2	0,84945	1,69890
	Quecksilbersulfid Hg S	Quecksilber Hg	0,86213	1,72425
Sauerstoff	Thonerde Al_2 O_3	Sauerstoff O_3	0,46814	0,93627
	Antimonoxyd Sb O_3	Sauerstoff O_3	0,16632	0,33264
	Arsenige Säure As O_3	Sauerstoff O_3	0,24242	0,48484
	Arsensäure As O_5	Sauerstoff O_5	0,34783	0,69565
	Baryt Ba O	Sauerstoff O	0,10446	0,20892
	Bleioxyd Pb O	Sauerstoff O	0,07170	0,14340
	Cadmiumoxyd Cd O	Sauerstoff O	0,12500	0,25000
	Kalk Ca O	Sauerstoff O	0,28571	0,57143
	Chromoxyd Cr_2 O_3	Sauerstoff O_3	0,31381	0,62762
	Eisenoxyd Fe_2 O_3	Sauerstoff O_3	0,30000	0,60000
	Eisenoxydul Fe O	Sauerstoff O	0,22222	0,44444
	Kali KO	Sauerstoff O	0,16982	0,33964
	Kieselsäure Si O_2	Sauerstoff O_2	0,51923	1,03846

3.	4.	5	6.	7	8	9
0,70311	3,93748	1,17185	1,40622	1,64059	1,87496	2,10933
3,11994	4,15992	5,19990	6,23988	7,27986	8,31984	9,35982
3,23988	4,31984	5,39980	6,47977	7,55973	8,63969	9,71965
2,54836	3,39781	4,24726	5,09672	5,94617	6,79562	7,64508
2,58638	3,44850	4,31063	5,17275	6,03488	6,89701	7,75913
1,40441	1,87254	2,34068	2,80882	3,27695	3,74509	4,21322
0,49896	0,66528	0,83160	0,99792	1,16424	1,33056	1,49688
0,72726	0,96968	1,21210	1,45452	1,69694	1,93936	2,18178
1,04348	1,39130	1,73913	2,08696	2,43478	2,78261	3,13043
0,31338	0,41784	0,52230	0,62675	0,73121	0,83567	0,94013
0,21510	0,28680	0,35850	0,43020	0,50190	0,57360	0,64530
0,37500	0,50000	0,62500	0,75000	0,87500	1,00000	1,12500
0,85714	1,14286	1,42857	1,71429	2,00000	2,28571	1,57143
0,94143	1,25524	1,56905	1,88286	2,19667	2,51048	2,82429
0,90000	1,20000	1,50000	1,80000	2,10000	2,40000	2,70000
0,66667	0,88889	1,11111	1,33333	1,55555	1,77777	1,99999
0,50946	0,67928	0,84910	1,01892	1,18874	1,35856	1,52838
1,55769	2,07692	2,59615	3,11538	3,63461	4,15384	4,67307

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Sauerstoff	Kobaltoxydul Co O	Sauerstoff O	0,21053	0,42106
	Kupferoxyd Cu O	Sauerstoff O	0,20161	0,40323
	Magnesia Mg O	Sauerstoff O	0,39970	0,79939
	Manganoxydul Mn O	Sauerstoff O	0,22488	0,44976
	Manganoxyduloxyd $Mn O + Mn_2 O_3$	Sauerstoff O_4	0,27893	0,55786
	Manganoxyd $Mn_2 O_3$	Sauerstoff O_3	0,30322	0,60644
	Natron Na O	Sauerstoff O	0,25810	0,51621
	Nickeloxydul Ni O	Sauerstoff O	0,21622	0,43244
	Quecksilberoxyd Hg O	Sauerstoff O	0,07404	0,14808
	Quecksilberoxydul $Hg_2 O$	Sauerstoff O	0,03844	0,07688
	Silberoxyd Ag O	Sauerstoff O	0,06898	0,13796
	Strontian Sr O	Sauerstoff O	0,15482	0,30964
	Wasser HO	Sauerstoff O	0,88889	1,77778
	Wismuthoxyd $Bi O_3$	Sauerstoff O_3	0,10345	0,20690
	Zinkoxyd Zn O	Sauerstoff O	0,19740	0,39480
	Zinnoxyd $Sn O_2$	Sauerstoff O_2	0,21622	0,43244
Schwefel	Schwefelsaurer Baryt $Ba O, SO_3$	Schwefel S	0,13724	0,27447
	Arsensulfür $As S_3$	Schwefel S_3	0,39024	0,78049
	Schwefelsaurer Baryt $Ba O, SO_3$	Schwefelsäure SO_3	0,34309	0,68619

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,63159	0,84212	1,05265	1,26318	1,47371	1,68424	1,89477
0,60484	0,80645	1,00807	1,20968	1,41129	1,61290	1,81452
1,19909	1,59879	1,99849	2,39818	2,79788	3,19758	3,59727
0,67464	0,89952	1,12440	1,34928	1,57416	1,79904	2,02392
0,83679	1,11572	1,39465	1,67359	1,95252	2,23145	2,51038
0,90966	1,21288	1,51610	1,81932	2,12254	2,42576	2,72898
0,77431	1,03242	1,29052	1,54863	1,80673	2,06484	2,32294
0,64866	0,86488	1,08110	1,29732	1,51354	1,72976	1,94598
0,22212	0,29616	0,37021	0,44425	0,51829	0,59233	0,66637
0,11533	0,15377	0,19221	0,23066	0,26910	0,30754	0,34599
0,20694	0,27592	0,34490	0,41388	0,48286	0,55184	0,62082
0,46446	0,61928	0,77410	0,92892	1,08374	1,23856	1,39338
2,66667	3,55556	4,44445	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
0,31035	0,41380	0,51725	0,62070	0,72415	0,82760	0,93105
0,59220	0,78960	0,98700	1,18440	1,38180	1,57920	1,77660
0,64866	0,86488	1,08110	1,29732	1,51354	1,72976	1,94598
0,41171	0,54894	0,68618	0,82342	0,96066	1,09789	1,23513
1,17073	1,56097	1,95122	2,34146	2,73170	3,12194	3,51219
1,02929	1,37238	1,71548	2,05857	2,40167	2,74476	3,08786

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Silber	Chlorsilber	Silber	0,75276	1,50552
	$AgCl$	Ag		
	Chlorsilber	Silberoxyd	0,80854	1,61708
	$AgCl$	AgO		
Silicium	Kieselsäure	Silicium	0,48077	0,96154
	SiO_2	Si		
Stickstoff	Ammoniumplatinchlorid	Stickstoff	0,06071	0,12542
	$NH_4Cl, PtCl_2$	N		
	Platin	Stickstoff	0,14155	0,28310
	Pt	N		
	Schwefelsaurer Baryt	Salpetersäure	0,46322	0,92644
	BaO, SO_3	NO_5		
	Cyansilber	Cyan	0,19410	0,38820
	Ag, C_2N	C_2N		
	Cyansilber	Cyanwasserstoff	0,20156	0,40312
	Ag, C_2N	C_2N, H		
Strontium	Strontian	Strontium	0,84518	1,69036
	SrO	Sr		
	Schwefelsaurer Strontian	Strontian	0,56367	1,12734
	SrO, SO_3	SrO		
	Kohlensaurer Strontian	Strontian	0,70139	1,40278
	SrO, CO_2	SrO		
Wasserstoff	Wasser	Wasserstoff	0,11111	0,22222
	HO	H		
Wismuth	Wismuthoxyd	Wismuth	0,89655	1,79310
	BiO_3	Bi		
Zink	Zinkoxyd	Zink	0,80260	1,60520
	ZnO	Zn		
Zinn	Zinnoxyd	Zinn	0,78378	1,56757
	SnO_2	Sn		
	Zinnoxyd	Zinnoxydul	0,89189	1,78378
	SnO_2	SnO		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,25828	3,01104	3,76380	4,51656	5,26932	6,02208	6,77484
2,42562	3,23416	4,04270	4,85124	5,65978	6,46832	7,27686
1,44231	1,92308	2,40385	2,88462	3,36539	3,84616	4,32693
0,18812	0,25083	0,31354	0,37625	0,43896	0,50166	0,56437
0,42464	0,56619	0,70774	0,84929	0,99084	1,13238	1,27393
1,38966	1,85288	2,31610	2,77932	3,24254	3,70576	4,16898
0,58230	0,77640	0,97050	1,16460	1,35870	1,55280	1,74690
0,60468	0,80624	1,00780	1,20936	1,41092	1,61248	1,81404
2,53554	3,38072	4,22590	5,07108	5,91626	6,76144	7,60662
1,69101	2,25469	2,81836	3,38204	3,94571	4,50938	5,07305
2,10417	2,80556	3,50695	4,20834	4,90973	5,61112	6,31251
0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000
2,68965	3,58620	4,48275	5,37930	6,27586	7,17240	8,06895
2,40780	3,21040	4,01300	4,81560	5,61820	6,42080	7,22340
2,35135	3,13514	3,91892	4,70270	5,48649	6,27027	7,05406
2,67568	3,56757	4,45946	5,35135	6,24324	7,13514	8,02703

Tabelle 5.

Specifisches und absolutes Gewicht einiger Gase.

	Specifisches Gewicht, das der Luft = 1,0000.	1 Liter (1000 Cubikcentimeter) Gas bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck wiegt Gramm.
Atmosphärische Luft	1,0000	1,29366
Sauerstoff	1,10832	1,43379
Wasserstoff	0,06927	0,08961
Wasserdampf	0,62343	0,80651
Kohlenstoffdampf	0,83124	1,07534
Kohlensäure	1,52394	1,97146
Kohlenoxyd	0,96978	1,25456
Grubengas	0,55416	0,71689
Elaylgas	0,96978	1,25456
Phosphordampf	4,29474	5,55593
Schwefeldampf	6,64992	8,60273
Schwefelwasserstoff	1,17759	1,52340
Joddampf	8,78898	11,36995
Bromdampf	5,53952	7,16625
Chlor	2,45631	3,17763
Stickstoff	0,96978	1,25456
Ammoniak	0,58879	0,76169
Cyan	1,80102	2,32991

Tabelle 6.

Vergleichung der Grade des Quecksilberthermometers mit denen des Luftthermometers.

Nach *Magnus*.

Grade des Quecksilberthermometers.	Grade des Luftthermometers.
100	100,00
150	148,74
200	197,49
250	245,39
300	294,51
330	320,92.

Alphabetisches Register *).

A.

Abdampfen 68.
Abreiben 45.
Abwägen der Substanz 59.
Acidimetrie 605 — 615.
Ackererde, Analyse 708.
Aequivalentbestimmung organischer Verbindungen 526.
Aequivalentzahlen 779.
Aether, als Reag. 96.
Alaun, Analyse, als Uebungsaufgabe 786.
Alkalien, Bestimmung des Gehaltes an freien oder kohlensauren 616 — 630.
Alkalimetrie 616 — 630.
Alkalische Erden, maassanalytische Bestimmung derselben 628.
Alkalische Erden, Trennung derselben von einander 387.
Alkohol, als Reag. 96.
Ammon, als Reag. 98.
— Bestimmung 176.
— — in Mineralwassern und anderen Gewässern 588.
— arsenik-molybdänsaures, Eigenschaften 157.
— phosphor-molybdänsaures, Eigenschaft. 162.
— bernsteinsaures, als Reag. 101.
— kohlensaures, als Reag. 101. 105.
— molybdänsaures, als Reag. 102.
— oxalsaures als Reag. 101.
— phosphorsaures, als Reag 101.
Ammon, salpetersaures, als Reag. 105.
— Trennung von Kali 377.
— — von Natron 377.
Ammoniumplatinchlorid, Eigenschaften und Zusammensetzung 123.
Ammonmagnesia, arsensaure, Eigenschaften und Zusammensetzung 156.
— phosphorsaure, Eigenschaften und Zusammensetzung 180.
— phosphorsaure, Analyse als Uebungsaufgabe 739.
Analyse, Berechnung derselben 532.
— indirecte, Berechnung derselben 540.
Antimon, Eigenschaften 154.
— Trennung von den Basen der Gruppen I — V. 436
— Trennung von Gold 445.
— — von Platin 445.
— — von Zinn 445.
Antimonige Säure, Eigenschaften u. Zusammensetzung 154.
Antimonoxyd, Bestimmung 261. 776.
Antimonsulfür, Eigenschaften und Zusammensetzung 153.
Arsen, Trennung von Antimon 445. 776.
— — von den Basen der Gruppen I — V. 437.
— Trennung von Gold 445.
— — von Platin 445.
— — von Zinn 445. 776.
Arsenige Säure, als Reag. 109.
Arsenige Säure, Analyse, als Uebungsaufgabe 736.

*) In dem Register ist bei Trennung eines Körpers von dem anderen der in der Gruppenreihe tiefer stehende stets zuerst genannt. Man hat also z. B., wenn man suchen will, wie Eisen von Kalk zu trennen sei, Eisen aufzusuchen etc. Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

Arsenige Säure, Bestimmung 267.
— und Arsensäure, Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 451.
— und Arsensäure, Trennung von einander 445.
Arsensäure, Bestimmung 267.
Arsensulfür, Eigenschaften und Zusammensetzung 156.
Aschen, Darstellung und Analyse 691.
Atmosphärische Luft, Analyse 725.
Atomgewichtsbestimmung organischer Verbindungen 526.
Auflösung 65.
Aufschliessung 67.
Ausgiessen 74.
Auswahl der Substanz 43.
Auswaschen 81.
Auswaschflaschen 82.

B.

Baryt, Bestimmung 181.
— Trennung von den Alkalien 382.
— essigsaurer, als Reag. 102.
— kohlensaurer, als Reag. 102.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 125.
— schwefelsaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 125.
Barythydrat, als Reag. 98. 104.
Belege, analytische 748.
Berechnung der Analyse 532.
Beuteln 45.
Blausäure, Bestimmung 352.
Blei, Trennung von den Basen der Gruppe I — IV. 422.
— Trennung von Quecksilber 428.
— — von Silber 428.
Bleiglanz, Analyse 667.
Bleioxyd, als Reag. 100.
— Bestimmung 230.
— Eigenschaft. u. Zusammensetzung 143.
— arsensaures, Eigenschaften 155.
— chromsaures, als Reag. 112.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 158.
— essigsaures, als Reag. 104.
— — Analyse, als Uebungsaufgabe 735.
— kleesaures, Eigenschaften 143.
— kohlensaures, Eigenschaften 143.
— phosphorsaures, Eigenschaften 158.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 143.
Blutlaugensalz, gelbes und rothes, Bestimmung 354.
Bodenarten, Analyse 708.
Borax, als Reag. 104.
Borfluorkalium, Eigenschaften und Zusammensetzung 162.
Borsäure, Bestimmung 302.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 451 — 455.
— Trennung von den Basen 304.
Braunstein, Prüfung desselben 636 — 644.
Brom, Bestimmung des freien 340.
— Trennung von Chlor 460.
— — von den Metallen 340.
Bromsilber, Eigenschaften und Zusammensetzung 164.
Bromwasserstoffsäure, Bestimmung 328.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 457.
Bürette 36.

C.

Cadmium, Trennung von den Basen der Gruppe I — IV. 422.
— Trennung von Blei 428.
— — von Kupfer 428.
— — von Quecksilber 428.
— — von Silber 428.
— — von Wismuth 428.
— — von Zink, als Uebungsaufgabe 741.
Cadmiumoxyd, Bestimmung 255.
— reines und kohlensaures, Eigenschaft. und Zusammensetzung 151.
Chlor, als Reag. 97. 106.
— Bestimmung des freien 334.
— — in organischen Substanzen 524.
— Trennung von den Metallen 332.
Chlorammonium, als Reag. 102. 105.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 123.
Chlorbaryum, als Reag. 102.
Chlorblei, Eigenschaften und Zusammensetzung 144.
Chlorcalcium, als Reag. 102 115.
Chlorimetrie 630.
Chlorkalium, Eigenschaft. und Zusammensetzung 120.
Chlorkalk, Bestimmung seines Gehaltes 630.
Chlornatrium, als Reag. 110.
— Analyse, als Uebungsaufgabe 737.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 122.
Chlorsäure, Bestimmung und Trennung von den Basen 372.
— Trennung von anderen Säuren 469.
Chlorsilber, Eigenschaften und Zusammensetzung 141.
Chlorstrontium, als Reag. 102.
Chlorwasserstoffsäure, als Reag. 97.
— Bestimmung 327.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 457.
Chromeisenstein, Analyse 406. 408.

Chromoxyd, Bestimmung 194.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 182.
— Trennung von den Alkalien 390.
— — von den alkalischen Erden 390.
— Trennung von Thonerde 395.
Chromsäure, Bestimmung 275.
— Trennung von den Basen 278.
— — von den anderen Säuren der Gruppe I. 451 — 456.
Cupelliren 671.
Cyan, Trennung von Jod, Brom und Chlor 468.
— Trennung von den Metallen 353.
Cyankalium, als Reag. 102.
Cyansilber, Eigenschaften und Zusammensetzung 142.
Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung 352.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 457.

D.

Dampfdichte, Berechnung 554.
Dämpfe, Bestimmung ihres specif. Gew. 527.
Decantation 76.
Dextrin, Bestimmung 684.
Dolomite, Analyse 655.
Düngerarten, Analyse 718.

E.

Eisen, Bestimmung, als Uebungsaufgabe 735.
— Bestimmung nach Fuchs in Eisenerzen 664.
— maassanalytische Bestimmung in Eisenerzen 668.
— Trennung von den Alkalien 395. 416.
— — von den alkalischen Erden 396. 416.
— Trennung von Chromoxyd 401.
— — von Kobalt 401.
— — von Mangan 401. 416.
— — von Mangan, als Uebungsaufgabe 740.
— Trennung von Nickel 401.
— — von Thonerde 401. 416.
— — von Zink 401.
Eisenchlorid, als Reag. 108.
Eisenerze, Analyse 659.
Eisenoxyd, Bestimmung 215.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 140.
— arsensaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 157.
— bernsteinsaures, Eigenschaften 140.
— phosphorsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 159.
Eisenoxydul, Bestimmung 207.
— schwefelsaures, als Reag. 108.
— Trennung von Eisenoxyd 401.
Eisenoxydulammon, schwefelsaures, als Reag. 108.
Elementaranalyse, organische 471.
— organische, von Chlor enthaltenden Körpern 524.
— organische, von schwefelhaltigen Körpern 519.
— organische, von stickstofffreien, flüchtigen, oder bei 100°C. verändert werdenden festen Körpern 497.
— organische, von stickstofffreien, flüchtigen, flüssigen Körpern 497.
— organische, von stickstofffreien, nicht flüchtigen, leicht verbrennlichen, festen Körpern 476 — 490.
— organische, von stickstofffreien, nicht flüchtigen, schwer verbrennlichen, festen Körpern 490 — 496.
— organische, von stickstofffreien, nicht flüchtigen, flüssigen Körpern 500.
— organische, von stickstoffhaltigen Körpern 501.
— organische, von Substanzen, welche unorganische Körper enthalten 525.
Essigsäure, als Reag. 97.
Exsiccatoren 48.

F.

Fällung 75.
Feldspath, Analyse, als Uebungsaufgabe 744.
Ferridcyankalium, Bestimmung 354.
Ferro- und Ferridcyan, Trennung von Chlor 468.
Ferrocyan-Verbindungen, Analyse 354.
Ferrocyankalium, Bestimmung 354.
Filterschablonen 78.
Filtration 78.
Filtrirgestell 79.
Filtriren 80.
Fluor, Trennung von den Metallen 308.
— — von Kieselsäure und von Phosphorsäure 453. 454.
Fluorcalcium, als Reag. 108.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 168.
Fluorwasserstoffsäure, Bestimmung 307.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I 451 — 455.
Formeln, Aufstellung empirischer 546.
— — rationeller 549.

G.

Galmei, Analyse 673.
Gase in Mineralwassern, Analyse 575. 592.

Gase, Bestimmung ihrer Löslichkeit in Flüssigkeiten 746.
— Messen derselben 24.
Gaslampe 69.
Gewässer, natürliche, Analyse 563.
Gewichte 17.
Gewichtsbestimmung 12.
Glühen der Niederschläge 87.
— von durch Abdampfen erhaltenen Salzmassen 74.
Gold, Eigenschaften 152.
— Trennung von den Basen der Gruppen I — V. 436.
Goldoxyd, Bestimmung 257.
Graphit, Bestimmung im Roheisen 680.
Guano, Analyse 720.
Gyps, Analyse, als Uebungsaufgabe 739.
— Bestimmung der Löslichkeit, als Uebungsaufgabe 746.

I.

Indirecte Analysen, Berechnung der Resultate 540.
Jod, als Reag. 108.
— Bestimmung des freien 345.
— Trennung von Brom und Chlor 463. 465. 466.
— Trennung von Chlor, als Uebungsaufgabe 742.
— Trennung von den Metallen 345.
Jodkalium, als Reag. 109.
Jodsäure 282.
Jodsilber, Eigenschaft. u. Zusammensetzung 165.
Jodwasserstoffsäure, Bestimmung 341.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 457.

K.

Kali, als Reag. 98. 114.
— Bestimmung 170.
— chlorsaures, als Reag. 112.
— chromsaures, als Reag. 101. 115.
— salpetersaures, als Reag. 104.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 120.
— salpetrigsaures, als Reag. 101.
— saures schwefelsaures, als Reag. 104.
— schwefelsaures, als Reag. 101.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 119.
— übermangansaures, als Reag. 107.
Kaliumplatinchlorid, Eigenschaften und Zusammensetzung 120.
Kalk, als Reag. 98.
— Bestimmung 185.
Kalk, kohlensaurer, Analyse, als Uebungsaufgabe 737.
— kohlensaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 128.
— maassanalytische Bestimmung in Kalksteinen 658.
— oxalsaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 128.
— schwefelsaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 127.
Kalksuperphosphat, Analyse 722.
— Trennung von den Alkalien 382.
— — von Baryt 387.
— — Strontian 387.
Kalksteine, Analyse 655.
Kieselfluorbaryum, Eigenschaften und Zusammensetzung 126.
Kieselfluorwasserstoffsäure als Reag. 97.
— Bestimmung 286.
Kieselsäure, Bestimmung 319.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 163.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 455.
— Trennung von den Basen 320.
Kieselsäurehydrat, Eigenschaften und Zusammensetzung 164.
Kieselzinkerz, Analyse 673.
Knochenmehl, Analyse 721.
Kobalt, metallisches, Eigenschaft. 138.
— Trennung von den Alkalien 395.
— — von den alkalischen Erden 396.
— Trennung von Chromoxyd 401.
— — von Mangan 401.
— — von Nickel 401.
— — von Thonerde 401.
— — von Zink 401.
Kobaltoxydkali, salpetrigsaures, Eigenschaft. und Zusammensetzung 139.
Kobaltoxydul, Bestimmung 205.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 138.
Kobaltoxyduloxyd, Eigenschaften und Zusammensetzung 188.
Kobaltoxydulhydrat, Eigenschaften 137.
Kochsalz, Analyse 644.
— Bestimmung der Löslichkeit, als Uebungsaufgabe 745.
Kohlensäure der atmosphärischen Luft, Bestimmung 725.
— Bestimmung 309.
— — in Mineralwassern 585.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 456.
— Trennung von den Basen 313.
Kohlenstoff, Bestimmung in Roheisen 679.
— Bestimmung in stickstofffreien Substanzen 476 — 501.
— Bestimmung in stickstoffhaltigen Substanzen 501.

Königswasser, als Reag. 97.
Kupfer, als Reag. 99. 114.
— Eigenschaften 147.
— maassanalytische Bestimmung in Kupfererzen 666.
— Trennung von den Basen der Gruppe I — IV. 422.
— Trennung von Blei 428.
— — von Quecksilber 428.
— — von Silber 428.
— — von Wismuth 428.
Kupferkies, Analyse 666.
Kupferoxyd, als Reag. 111.
— Bestimmung 243.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 147.
Kupferschwefelcyanür, Eigenschaften 149.
Kupfervitriol, Analyse, als Uebungsaufgabe 737.

L.

Lackmustinctur 107.
Lithion, Bestimmung 179.
— Trennung von den anderen Alkalien 381.
Löslichkeitsbestimmungen, als Uebungsaufgaben 745.
Luft, Analyse 725.
Luftbad 54.

M.

Maassanalyse 91.
Magnesia, Bestimmung 189.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 131.
— pyrophosphorsaure, Eigenschaften und Zusammensetzung 130.
— schwefelsaure, Analyse, als Uebungsaufgabe 736.
— schwefelsaure, als Reag. 103.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 129.
— Trennung von den Alkalien 382.
— — von Baryt 387.
— — von Kalk 387.
— — von Natron, als Uebungsaufgabe 740.
— — von Strontian 387.
Mangan, Trennung von den Alkalien 395. 416.
— Trennung von den alkalischen Erden 396. 416.
— Trennung von Chromoxyd 401.
— — von Thonerde 401 — 416.
— — von Zink 401.
Manganhyperoxyd, Eigenschaften 135.
Manganoxydul, Bestimmung 199.
Manganoxydul, kohlensaures, Eigenschaften 134.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 136.
Manganoxyduihydrat, Eigenschaften 134.
Manganoxyduloxyd, Eigenschaften und Zusammensetzung 134.
Mergelarten, Analyse 655.
Messen der Gase 24.
— von Flüssigkeiten 31.
Messcylinder 33.
Messkolben 31.
Messröhren für Gase 26.
Messing, Analyse, als Uebungsaufgabe 742.
Milchzucker, Bestimmung 684.
Mineralwasser, Analyse 567.
— Bestimmung ihres specif. Gewichts 580.
Mittlere Werthe 544.
Molybdänsäure, Bestimmung 273.
Molybdänsäure-Ammon arsensaures 157.
— phosphorsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 162.

N.

Natrium-Palladiumchlorür, als Reag. 104.
Natron, als Reag. 98.
— Bestimmung 174.
— doppelt-kohlensaures, als Reag. 114.
— essigsaures, als Reag. 101.
— kohlensaures, als Reag. 101. 104.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 122.
— phosphorsaures, Analyse, als Uebungsaufgabe 738.
— salpetersaures, als Reag. 104.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 122.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 121.
— schwefligsaures, als Reag 101.
— Trennung von Kali 377.
— — von Kali, als Uebungsaufgabe 741.
Natronkali, kohlensaures, als Reag. 104.
Natron-Kalk, als Reag. 113.
Nickel, Trennung von den Alkalien 395.
— — von den alkalischen Erden 396.
— Trennung von Chromoxyd 401.
— — von Mangan 401.
— — von Thonerde 401.
— — von Zink 401.
Nickeloxydul, Bestimmung 202.
— Eigenschaft. u. Zusammensetzung 136.

O.

Oelbäder 55.
Operationen 11.

Wismuthoxyd, Bestimmung 252.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 149.
— chromsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 150.
— kohlensaures, Eigenschaften 150.

Z.

Zink, als Reag. 98.
— maassanalytische Bestimmung in Zinkerzen 674.
— Trennung von den Alkalien 395.
— Trennung von den alkalischen Erden 396.
— Trennung von Chromoxyd 401.
Zink, Trennung von Thonerde 401.
Zinkblende, Analyse 674.
Zinkerze, Analyse 673.
Zinkoxyd, Bestimmung 197.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 134.
— kohlensaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 138.
Zinn, Trennung von den Basen der Gruppen I — V. 436.
— Trennung von Gold 445.
— — von Platin 445.
Zinnchlorür, als Reag. 104.
Zinnober, Analyse, als Uebungsaufgabe 739.
Zinnoxyd, Bestimmung 265.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 154.
— phosphorsaures, Eigenschaften 161.
— Trennung von Zinnoxydul 445.
Zinnoxydul, Bestimmung 265.
Zinnsulfür und Sulfid, Eigenschaften 155.
Zucker, Bestimmung 684.

Corrigendum.

Seite 161, Zeile 4 von oben ist zu setzen statt der Zahl 2085,75 die Zahl 3571,48 und folgeweise Zeile 6 statt 2973,25 die Zahl 4458,98; ferner ist ebendaselbst Zeile 4 anstatt 80,01 zu setzen 80,09 und Zeile 5 anstatt 19,99 die Zahl 19,91.

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE.

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

oder

die Lehre von den Operationen,
von den Reagentien und von dem Verhalten der
bekannteren Körper zu Reagentien,

sowie

systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für

ANFÄNGER UND GEÜBTERE

bearbeitet von

Dr. C. REMIGIUS FRESENIUS,

Herzogl. Nassauischem Geh. Hofrathe, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden, Professor der Chemie, Physik und Technologie am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

Mit einem Vorwort

von

JUSTUS VON LIEBIG.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Zehnte neu bearbeitete und verbesserte Auflage.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1860.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer, französischer und anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

HERRN

Dr. CLAMOR MARQUART,

AUS HOCHACHTUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Vorwort.

Herr Dr. Fresenius, welcher in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium den Unterricht der Anfänger in der Mineral-Analyse leitet, hat in den beiden letzten Semestern die Methode befolgt, die in seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“ von ihm beschrieben worden ist. Dieser Weg hat sich meiner Erfahrung gemäss ebenso leicht fasslich als einfach und nützlich bewährt, so dass ich seine Methode Allen empfehlen kann, die sich in den Anfangsgründen der Mineral-Analyse unterrichten wollen. Ich betrachte das vorliegende Werk als eine sehr zweckmässige Vorschule für die Benutzung des trefflichen Handbuches vom Professor H. Rose und halte es für den Unterricht in Lehranstalten, und namentlich für Apotheker, besonders geeignet. Die in dem hiesigen Laboratorium gemachten mannigfaltigen neuen Erfahrungen haben Herrn Dr. Fresenius in den Stand gesetzt, sein Werk mit vielen neuen und vereinfachten Scheidungsmethoden auszustatten, so dass es auch Denen willkommen sein wird, welche die grösseren Werke über die Mineral-Analyse schon besitzen.

Giessen, den 6. August 1842.

Justus Liebig.

Vorrede zur neunten Auflage.

„Es ist ein ungemein wohlthuendes Gefühl, wenn eine Arbeit, welche man mit Lust und Liebe begonnen und mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgeführt hat, gute Aufnahme und eine gewisse Anerkennung findet.“ Mit diesen Worten begann ich die Vorrede zur siebenten Auflage. Dasselbe Gefühl empfinde ich in erhöhtem Grade, indem ich meine Anleitung zur qualitativen Analyse zum neunten Male herausgebe.

Wie aus den Vorreden zu den früheren Auflagen hervorgeht, hat mich das kleine Werk auf meiner ganzen chemischen Laufbahn begleitet. Da ich die Vorreden nicht nochmals abdrucken lassen will, so gebe ich im Folgenden eine kurze Geschichte des Buches. Ich schrieb den jetzt die zweite Abtheilung bildenden systematischen Gang der qualitativen chemischen Analyse als Student in Bonn im Winter 1840 bis 1841 lediglich zu eigener Uebung, und liess denselben erst dann drucken und als erste Auflage erscheinen, als ich von einem sachkundigen und bewährten Manne, dem ich ihn zur Beurtheilung vorlegte, dazu aufgefordert wurde.

Im Frühjahr 1841 ging ich von Bonn nach Giessen. Dort, als Assistent am Liebig'schen Laboratorium und später als Privatdocent, gab ich das Buch 1842 zum zweiten und 1844 zum dritten Male heraus; dem systematischen Gange der Analyse schickte ich in der zweiten Auflage den propädeutischen Theil voraus, um das Buch zu einem selbstständigen Ganzen zu machen. Schon diese zweite Auflage wurde ins Holländische, Englische, Französische und Italienische übersetzt, sie wurde eingeführt als Leitfaden in vielen der bedeutendsten Laboratorien.

Im Herbst 1845 ging ich nach Wiesbaden. In der Stellung, welche ich anfangs daselbst einnahm, als Professor der Chemie etc. am landwirthschaftlichen Institute, war ich nicht in der Lage, junge Männer in die praktische Chemie einführen zu können. In dieser Periode erschie-

nen die vierte und fünfte Auflage, welche sich nur durch einzelne Umarbeitungen und Verbesserungen, sowie durch Hinzufügung eines die Reactionen und die systematische Ausmittelung der wichtigsten Alkaloide umfassenden Abschnittes, von den vorhergehenden unterschieden.

Im Winter 1847 bis 1848 fasste ich den Plan zur Gründung eines selbstständigen chemischen Laboratoriums am hiesigen Orte und schon im Frühjahr 1848 eröffnete ich es. Die anfangs kleine Anstalt wuchs bald, die Räume erweiterten sich, und jetzt habe ich die Freude, unterstützt von tüchtigen Assistenten, alljährlich eine erhebliche Anzahl strebsamer Schüler in die mir so liebe Wissenschaft einführen zu können.

Dass dies nicht ohne mächtigen Einfluss auf das vorliegende Buch blieb, liegt nahe; die stete Beobachtung der Schüler, welche es unter meinen Augen benutzten, machte es mir möglich, Undeutlichkeiten und Fehler leichter zu erkennen, sie lehrte mich genau, in welcher Richtung ich das Buch umändern, verbessern und ergänzen musste.

Unter diesem wohlthätigen Einflusse erschienen die sechste, siebente und achte Auflage, und auch die neunte, denk' ich, soll ihn nicht verleugnen.

Der siebenten Auflage fügte ich zuerst einen neuen grösseren Abschnitt bei, in welchem das Verfahren bei solchen Analysen aufs Genaueste besprochen ist, die im praktischen Leben besonders häufig vorkommen und ihrer Art nach die Aufstellung eines speciellereu Ganges möglich machen. — Dass ich hierdurch meinen Zweck, die praktische Brauchbarkeit des Buches zu erhöhen, in der That erreicht habe, glaube ich getrost aussprechen zu können. Wer nach den angeführten Methoden gearbeitet hat, der wird sich von der Wahrheit meiner in der damaligen Vorrede gegebenen Versicherung überzeugt haben, dass die Methoden nicht am Schreibtische gemacht, sondern im Laboratorium ausgebildet und praktisch bewährt sind.

Auch bei der neunten Auflage habe ich nie ausser Acht gelassen, dass das Buch für Chemiker von Fach nur Vorschule sein soll, während es für die Mehrzahl der Pharmaceuten und Gewerbtreibenden, für Mediciner, für Landwirthe, Kaufleute etc., kurz für alle Diejenigen, welche bei analytischen Uebungen oder Arbeiten nur auf die in der Natur, in Pharmacie, Künsten und Gewerben häufiger vorkommenden Körper hingewiesen sind, als ausreichender Leitfaden beim Studium und als treuer Führer bei praktischen Arbeiten zu dienen bestimmt ist.

Das Buch ist in allen seinen Theilen mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit neu durchgesehen, mit Benutzung zahlreicher eigener Erfahrungen und aller literarischen Hülfsmittel verbessert und zum Theil ganz

neu bearbeitet. Meinem stets festgehaltenen Grundsatze, nur durch eigene Prüfung Bewährtes aufzunehmen, bin ich durchgängig treu geblieben.

Möge sich das Buch auch in seiner neuen Auflage die alten Freunde erhalten, auch wohl noch neue erwerben.

Wiesbaden, den 29. Juni 1856.

Vorrede zur zehnten Auflage.

Bei der neunten Auflage hatte ich mein Hauptaugenmerk darauf gerichtet, die zweite Abtheilung des Buches, „den systematischen Gang der qualitativen Analyse", nach Wesen und Form zu verbessern. Bei Bearbeitung der vorliegenden zehnten Auflage verwandte ich dagegen alle Sorgfalt auf eine genaue Durchsicht und Umarbeitung des dritten Abschnittes der ersten Abtheilung, welcher von dem Verhalten der Körper zu Reagentien handelt. In den übrigen Theilen des Buches finden sich nur wenige, aber einige wesentliche Verbesserungen.

Wiesbaden, den 12. November 1859.

Der Verfasser.

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Propädeutik der qualitativen chemischen Analyse.

Seite

Ueber Begriff, Aufgabe, Zweck, Nutzen und Gegenstand der qualitativen chemischen Analyse und über die Bedingungen, worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht 3

Erster Abschnitt.

Die Operationen. §. 1. 5
1. Die Auflösung. §. 2. . . . . —
2. Die Krystallisation. §. 3. 7
3. Die Fällung. §. 4. 8
4. Die Filtration. §. 5. 10
5. Die Decantation. §. 6. 11
6. Das Abdampfen. §. 7. 13
7. Die Destillation. §. 8. 14
8. Das Glühen. §. 9. . . . . —
9. Die Sublimation. §. 10. 15
10. Das Schmelzen und Aufschliessen. §. 11. . . . . —
11. Die Verpuffung. §. 12. 17
12. Die Anwendung des Löthrohrs. §. 13. . . . . —

Anhang zum ersten Abschnitt.

Apparate und Geräthschaften. §. 14. 22

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien. §. 15. 26

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. *Einfache Lösungsmittel.*

1. Wasser. §. 16. 29
2. Alkohol. §. 17. 30

Seite

3. Aether,
4. Chloroform und
5. Schwefelkohlenstoff. §. 18 3

II. *Säuren und Haloïde.* §. 19.

a. Sauerstoffsäuren.

1. Schwefelsäure. §. 20. 32
2. Salpetersäure. §. 21. 34
3. Essigsäure. §. 22. . . . . —
4. Weinsteinsäure. §. 23. 35

b. Wasserstoffsäuren und Haloïde.

1. Chlorwasserstoffsäure. §. 24. 36
2. Chlor und Chlorwasser. §. 25. 37
3. Königswasser. §. 26. 38
4. Kieselfluorwasserstoffsäure. §. 27. . . . . —

c. Sulfosäuren.

1. Schwefelwasserstoff. §. 28. 39

III. *Basen und Metalle.* §. 29.

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

1. Kali und Natron. §. 30. 45
2. Ammon. §. 31. 47

β. Alkalische Erden.

1. Baryt. §. 32. 48
2. Kalk. §. 33. 50

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

1. Zink. §. 34. . . . . —
2. Eisen. §. 35. 51
3. Kupfer. §. 36. . . . . —
4. Wismuthoxydhydrat. §. 37. . . . . —

b. Sulfobasen.

1. Schwefelammonium. §. 38. 52
2. Schwefelnatrium. §. 39. 53

IV. *Salze.*

a. Salze der Alkalien.

1. Schwefelsaures Kali. §. 40. 54
2. Phosphorsaures Natron. §. 41. . . . . —
3. Oxalsaures Ammon. §. 42. . . . . —
4. Essigsaures Natron. §. 43. 55
5. Kohlensaures Natron. §. 44. . . . . —
6. Kohlensaures Ammon. §. 45. 56
7. Zweifach-schwefligsaures Natron. §. 46. 57
8. Salpetrigsaures Kali. §. 47. . . . . —
9. Zweifach-chromsaures Kali. §. 48. 58
10 Antimonsaures Kali. §. 49. . . . . —
11. Molybdänsaures Ammon. §. 50. 59
12. Chlorammonium. §. 51. 60
13. Cyankalium. §. 52. . . . . —

Seite
14. Ferrocyankalium. §. 53. 62
15. Ferridcyankalium. §. 54. . . . . —
16. Rhodankalium oder Schwefelcyankalium. §. 55. . . . . —

b. Salze der alkalischen Erden.

1. Chlorbaryum. §. 56. 63
2. Salpetersaurer Baryt. §. 57. 64
3. Kohlensaurer Baryt. §. 58. . . . . —
4. Schwefelsaurer Kalk. §. 59. 65
5. Chlorcalcium. §. 60. . . . . —
6. Schwefelsaure Magnesia. §. 61. 66

c. Salze der Oxyde der Schwermetalle.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul. §. 62. . . . . —
2. Eisenchlorid. §. 63. 67
3. Salpetersaures Silberoxyd. §. 64. . . . . —
4. Essigsaures Bleioxyd. §. 65. 68
5. Salpetersaures Quecksilberoxydul. §. 66. 69
6. Quecksilberchlorid. §. 67. . . . . —
7. Schwefelsaures Kupferoxyd. §. 68. . . . . —
8. Zinnchlorür. §. 69. 70
9. Platinchlorid. §. 70. 71
10. Natrium-Palladiumchlorür. §. 71. . . . . —
11. Goldchlorid. §. 72. . . . . —

V. *Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.*

1. Reagenspapiere. §. 73. 72
2. Indigolösung. §. 74. 73

B. Reagentien auf trockenem Wege.

I. *Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.*

1. Kohlensaures Natron-Kali. §. 75. 74
2. Barythydrat. §. 76. 76
3. Fluorcalcium. §. 77. . . . . —
4. Salpetersaures Natron. §. 78. . . . . —

II. *Löthrohrreagentien.*

1. Kohlensaures Natron. §. 79. 77
2. Cyankalium. §. 80. . . . . —
3. Borax. §. 81. 78
4. Phosphorsalz. §. 82. 79
5. Salpetersaures Kobaltoxydul. §. 83. 80
6. Chlorsilber. §. 84. . . . . —

Dritter Abschnitt.

Verhalten der Körper zu Reagentien. §. 85. 81

A. *Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale.* §. 86.

Erste Gruppe. §. 87. 83
a. Kali. §. 88. . . . . —
b. Natron. §. 89. 84
c. Ammon. §. 90. 85
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 91. 86
Anhang zur ersten Gruppe: Lithion. §. 92. 88

Seite

Zweite Gruppe. §. 93. 89
a. Baryt. §. 94. . . . . —
b. Strontian. §. 95. 91
c. Kalk. §. 96. 92
d. Magnesia. §. 97. 93
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 98. 95
Dritte Gruppe. §. 99. 97
a. Thonerde. §. 100. . . . . —
b. Chromoxyd. §. 101. 98
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 102. 99
Anhang zur dritten Gruppe: Titansäure. §. 103. 100
Vierte Gruppe. §. 104. 101
a. Zinkoxyd. §. 105. 102
b. Manganoxydul. §. 106. 103
c. Nickeloxydul. §. 107. 105
d. Kobaltoxydul. §. 108. 106
e. Eisenoxydul. §. 109. 108
f. Eisenoxyd. §. 110. 109
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 111. 111
Anhang zur vierten Gruppe: Uranoxyd. §. 112. 113
Fünfte Gruppe. §. 113. 114
Erste Abtheilung:
a. Silberoxyd. §. 114. . . . . —
b. Quecksilberoxydul. §. 115. 115
c. Bleioxyd. §. 116. 117
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 117. 118
Zweite Abtheilung:
a. Quecksilberoxyd. §. 118. 119
b. Kupferoxyd. §. 119. 120
c. Wismuthoxyd. §. 120. 122
d. Cadmiumoxyd §. 121. 124
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 122. 125
Anhang zur fünften Gruppe: Palladiumoxydul. §. 123. 126
Sechste Gruppe. §. 124. 127
Erste Abtheilung:
a. Goldoxyd. §. 125. . . . . —
b. Platinoxyd. §. 126. 129
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 127. 130
Zweite Abtheilung:
a. Zinnoxydul. §. 128. . . . . —
b. Zinnoxyd. §. 129. 132
c. Antimonoxyd. §. 130. 133
d. Arsenige Säure. §. 131. 137
e. Arsensäure. §. 132. 147
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 133. 148
Anhang zur sechsten Gruppe: Molybdänsäure. §. 134. 152

B. *Verhalten der Säuren und ihrer Radicale* (§. 135).

Uebersicht der Säuren. §. 136. 153

I. Anorganische Säuren.

Erste Gruppe. §. 137. 154
Erste Abtheilung. §. 138. 155
a. Arsenige und Arsensäure . . . . . —
b. Chromsäure . . . . . —
Bemerkungen. §. 139. 156
Anhang: Selenige, schweflige, unterschweflige und Jodsäure. §. 140. . 157

Seite

Zweite Abtheilung:
Schwefelsäure. §. 141. 159
Anhang: Kieselfluorwasserstoffsäure. §. 142. 160
Dritte Abtheilung:
a. Phosphorsäure. §. 143. 161
Anhang: Zwei- und einbasische Phosphorsäure. §. 144. 164
b. Borsäure. §. 145. 165
c. Oxalsäure. §. 146. 167
d. Fluorwasserstoffsäure. §. 147. 168
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 148. 171
Vierte Abtheilung:
a. Kohlensäure. §. 149. 173
b. Kieselsäure. §. 150. 174
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 151. 176
Zweite Gruppe:
a. Chlorwasserstoffsäure. §. 152. 177
b. Bromwasserstoffsäure. §. 153. 178
c. Jodwasserstoffsäure. §. 154. 181
d. Cyanwasserstoffsäure. §. 155. 183
Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure 185
e. Schwefelwasserstoffsäure. §. 156. 186
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 157. 188
Anhang: Salpetrige und unterchlorige Säure. §. 158. 189
Dritte Gruppe:
a. Salpetersäure. §. 159. 190
b. Chlorsäure. §. 160. 192
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 161. 193

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe:
a. Oxalsäure. 194
b. Weinsteinsäure. §. 162. . . . . —
c. Citronensäure. §. 163. 196
d. Aepfelsäure. §. 164. 197
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 165. 198
Anhang: Traubensäure. §. 166. 199
Zweite Gruppe:
a. Bernsteinsäure. §. 167. 200
b. Benzoësäure. §. 168. 201
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 169. 202
Dritte Gruppe:
a. Essigsäure. §. 170. . . . . —
b. Ameisensäure. §. 171. 204
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 172. 205

Zweite Abtheilung.

Systematischer Gang der qualitativen chemischen Analyse.

Ueber den Gang einer qualitativen chemischen Analyse im Allgemeinen und über den Plan der vorliegenden zweiten Abtheilung insbesondere 209

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren, allgemeiner Gang.

I. Einleitende Prüfung. §. 173. 212
A. Der zu untersuchende Körper ist fest:
1. Er ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Legirung. §. 174. —
2. Er ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung. §. 175. 218

Seite

B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit. §. 176. 219

II. Auflösung der Körper oder Eintheilung derselben nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln. §. 177. 22

A. Der Körper ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Metalllegirung. §. 178. —

B. Der Körper ist ein Metall oder eine Metalllegirung. §. 179. 223

III. Eigentliche Untersuchung.

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base. §. 180. 224

Auffindung der Säure:

I. Einer anorganischen. §. 181. 230

II. Einer organischen. §. 182. 232

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Base. §. 183. 234

Auffindung der Säure:

I. Einer anorganischen. §. 184. 236

II. Einer organischen. §. 185. . . . . 23[illegible]

C. In Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Auffindung der Base und Säure. §. 186. . . . . —

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. In Wasser oder in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Basen. §. 187. 241

I. Man hat eine rein wässerige Lösung. . . . . —

Auffindung des Silbers und Quecksilberoxyduls 242

II. Man hat eine salzsaure oder eine Königswasserlösung . . . 244

III. Man hat eine salpetersaure Lösung . . . . . —

Auffindung des Silbers und Quecksilberoxyduls . . . . . —

Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Fällung der Metalloxyde der Gruppe V. 2. und VI. §. 188. . . . . —

Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelammonium, Trennung der Gruppe V. 2. von VI. §. 189. . 246

Ermittelung der Metalle der Gruppe VI.: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin. §. 190 247

Ermittelung der Metalloxyde der Gruppe V. 2.: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd. §. 191. 251

Fällung mit Schwefelammonium, Abscheidung und Ermittelung der Oxyde der Gruppe III. und IV.: Thonerde, Chromoxyd, — Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxyde, — sowie der phosphorsauren etc. alkalischen Erden. §. 192 253

Abscheidung und Ermittelung der durch kohlensaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak fällbaren Oxyde der Gruppe II.: Baryt, Strontian, Kalk. §. 193. 260

Prüfung auf Magnesia. §. 194. 262

Prüfung auf Kali und Natron. §. 195. 263

Prüfung auf Ammon. §. 196. . . . . —

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren:

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren. §. 197. . 264

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren. §. 198. . 267

A. 2. In Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren:

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren. §. 199. . 269

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren. §. 200. . 270

B. In Wasser und in Säuren unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Ausmittelung der Basen, Säuren und Metalloide. §. 201. 271

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahren, in besonderen Fällen.

Seite

I. Besonderes Verfahren zur Zerlegung in Wasser unlöslicher Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. Verbindungen. §. 202. 276

II. Analyse der Silicate. §. 203. 278

A. Durch Säuren zersetzbare Silicate. §. 204. 279

a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure zerlegbare . . . . . —

b. Nur durch concentrirte Schwefelsäure zerlegbare 280

B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate. §. 205. . . . . —

C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate. §. 206. 282

III. Analyse natürlicher Gewässer. §. 207. 283

A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer. §. 208. . . . . —

B. Untersuchung der Mineralwasser. §. 209. 287

1. Untersuchung des Wassers.

a. Arbeiten an der Quelle. §. 210. . . . . —

b. Arbeiten im Laboratorium. §. 211 289

2. Untersuchung der Sinterabsätze. §. 212. 293

IV. Analyse der Acker- oder Walderde. §. 213. 296

1. Bereitung des Wasserauszugs und Untersuchung desselben. §. 214. . . 297

2. Bereitung des Säureauszugs und Untersuchung desselben. §. 215. . . 299

3. Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen anorganischen Substanzen. §. 216. 300

4. Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens. §. 217. . . . —

V. Auffindung anorganischer Körper bei Gegenwart von organischen. §. 218. . 301

1. Allgemeine Regeln zur Auffindung anorganischer Körper bei Gegenwart von organischen Substanzen, welche durch Farbe, Consistenz oder sonstige Eigenschaften die Anwendung der Reagentien oder das Erkennen der hervorgebrachten Erscheinungen hindern. §. 219. 302

2. Auffindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen etc., in gerichtlich chemischen Fällen. §. 220. 308

I. Verfahren zur Ausmittelung des Arsens (mit gleichzeitiger Berücksichtigung aller anderen Metallgifte). §. 221. 305

A. Verfahren zur Auffindung ungelöster arseniger Säure. §. 222. —

B. Verfahren zur Auffindung des Arsens, in welcher Verbindungsform es sich auch befinden mag, welches zugleich eine Gewichtsbestimmung desselben gestattet und auch die Gegenwart oder Abwesenheit anderer Metallgifte erkennen lässt. §. 223. 306

II. Verfahren zur Ausmittelung der Blausäure. §. 224. 314

III. Verfahren zur Ausmittelung des Phosphors. §. 225. 316

3. Untersuchung der anorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, von Düngern etc. (Aschenanalyse). §. 226. . . 318

A. Darstellung der Asche. . . . . . —

B. Untersuchung der Asche 319

a. Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils . . . . . —

b. Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils 320

c. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes . . 321

Dritter Abschnitt.

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

Seite

I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung, zu §§. 178 — 176 322
II. Bemerkungen zur Auflösung der Körper u. s. w., zu §§. 177 — 179 . . . 323
III. Bemerkungen zur eigentlichen Untersuchung, zu §§. 180 — 201 325
A. *Allgemeine Uebersicht und Erklärung des analytischen Ganges.*
a. Auffindung der Basen . . . . . —
b. Auffindung der Säuren 329
B. *Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.*
Zu §. 187 332
Zu §. 188 334
Zu §. 191 335
Zu §. 202 336

Anhang.

I. Verhalten der wichtigsten officinellen Alkaloide zu Reagentien und deren Ausmittelung in systematischem Gange. §. 227. 338
I. Flüchtige Alkaloide 339
1. Nicotin. §. 228. . . . . —
2. Coniin. §. 229. 341
II. Nicht flüchtige Alkaloide 342
Erste Gruppe:
Morphin. §. 230. . . . . —
Zweite Gruppe:
a. Narcotin. §. 231. 344
b. Chinin. §. 232. 345
c. Cinchonin. §. 233. 347
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 234. 348
Dritte Gruppe:
a. Strychnin. §. 235. 349
b. Brucin. §. 236. 351
c. Veratrin. §. 237 352
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 238. 353
Salicin. §. 239. 354

Systematischer Gang zur Auffindung der abgehandelten nicht flüchtigen Alkaloide und des Salicins (§. 240).

I. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen nur eines derselben vorausgesetzt wird. §. 241. 355
II. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen mehrere oder alle vorausgesetzt werden. §. 242. 356

Seite

III. Ausmittelung der Alkaloide bei Gegenwart extractiver und färbender, vegetabilischer oder animalischer Materien. §. 248. 358
1. Methode von Stas zur Auffindung giftiger Alkaloide 359
2. Modificationen des Stas'schen Verfahrens von Otto 361
3. Methode, welche Graham und A. W. Hofmann anwendeten, um Strychnin in Bier nachzuweisen 363
4. Verfahrungsweisen zur Nachweisung des Strychnins, welche auf der Anwendung des Chloroforms beruhen 364

II. Allgemeines Schema, nach dem man die Substanzen, welche zur Erlernung der qualitativen Analyse untersucht werden sollen, zweckmässig auf einander folgen lässt 365

III. Darstellung der Resultate bei den zur Uebung analysirten Substanzen . . . 367

IV. Zusammenstellung der häufiger vorkommenden Formen und Verbindungen der beachteten Körper, mit besonderer Berücksichtigung der Classen, in welche sie nach ihrer Löslichkeit in Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser gehören 369

Erste Abtheilung.

Propädeutik

der

qualitativen chemischen Analyse.

Ueber

Begriff, Aufgabe, Zweck, Nutzen und Gegenstand

der

qualitativen chemischen Analyse

und

über die Bedingungen,

worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht.

Die Chemie ist, wie bekannt, die Wissenschaft, welche uns die Stoffe, aus denen unsere Erde besteht, ihre Zusammensetzung und Zersetzung, überhaupt ihr Verhalten zu einander kennen lehrt. Eine besondere Abtheilung derselben wird mit dem Namen analytische Chemie bezeichnet, insofern sie einen bestimmten Zweck, nämlich die Zerlegung (die Analyse) zusammengesetzter Körper und die Ausmittelung ihrer Bestandtheile verfolgt. Wird bei dieser Ausmittelung der Bestandtheile nur auf die Art derselben Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative, soll aber die Menge jedes einzelnen Stoffes erforscht werden, so ist sie eine quantitative. Die erstgenannte hat daher zur Aufgabe, die Bestandtheile einer unbekannten Substanz in schon bekannten Formen darzustellen, so dass diese neuen Formen sichere Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Stoffe gestatten. Der Werth ihrer Methode hängt von zwei Umständen ab, sie muss nämlich erstens unfehlbar und zweitens möglichst schnell zum Ziele führen. — Die Aufgabe der quantitativen Analyse hingegen ist, die durch die qualitative Untersuchung bekannt gewordenen Stoffe in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen, oder auf andere Art die Ermittelung ihrer Quantität herbeizuführen.

Die Wege, auf welchen diese verschiedenen Zwecke erreicht werden, weichen wie natürlich sehr von einander ab. Es muss daher das Studium der qualitativen und quantitativen Analyse getrennt, und der Natur der Sache nach mit der Erlernung der ersteren der Anfang gemacht werden.

Nachdem so der Begriff und die Aufgabe der qualitativen Analyse im Allgemeinen festgestellt ist, müssen zuerst die Vorkenntnisse, welche zur Beschäftigung damit berechtigen, der Rang, welchen sie überhaupt

im Gebiete der Chemie einnimmt, die Gegenstände, auf die sie sich erstreckt, und ihr Nutzen erwogen, sodann aber die Hauptpunkte, auf welche ihr Studium sich stützt, die Hauptabtheilungen, in welche es zerfällt, in Betrachtung gezogen werden.

Eine Beschäftigung mit qualitativen Untersuchungen setzt vor Allem eine Bekanntschaft mit den chemischen Elementen und ihren wichtigsten Verbindungen, wie auch mit den Grundsätzen der Chemie voraus, und erfordert Uebung in der Erklärung chemischer Processe. Sie verlangt ferner strenge Ordnung, grösste Reinlichkeit und ein gewisses Geschick beim Arbeiten. Kommt hierzu noch die Gewöhnung, in allen Fällen, in welchen der Erfahrung widersprechende Erscheinungen eintreten, den Fehler stets zuerst an sich, oder vielmehr an dem Mangel einer zum Eintreten der Erscheinung nothwendigen Bedingung zu suchen, wie diese Gewöhnung ja aus dem festen Vertrauen auf die Unveränderlichkeit der Naturgesetze hervorgehen muss, so ist Alles gegeben, das Studium der analytischen Chemie zu einem erfolgreichen zu machen.

Obgleich sich nun die chemische Analyse auf die allgemeine Chemie stützt und ohne Kenntnisse in derselben nicht ausgeübt werden kann, so muss sie andererseits auch als ein Hauptpfeiler betrachtet werden, auf dem das ganze Wissenschaftsgebäude ruht; denn sie ist für alle Theile der Chemie, der theoretischen sowohl als der angewandten, fast von gleicher Wichtigkeit, und der Nutzen, den dieselbe dem Arzte, dem Pharmaceuten, dem Mineralogen, dem rationellen Landwirthe, dem Techniker und Anderen gewährt, bedarf keiner Auseinandersetzung.

Es wäre dies gewiss Ursache genug, die Sache mit möglichster Gründlichkeit, mit ernstem Eifer zu betreiben, brächte die Beschäftigung damit auch eben keine Annehmlichkeit mit sich, wie sie dies doch Jedem, der sich ihr mit Lust und Liebe hingiebt, unzweifelhaft thun muss. Denn der menschliche Geist hat ein Streben nach Wahrheit, er gefällt sich im Lösen von Räthseln, und wo böten sich ihm mehr, bald leichter, bald schwerer zu lösende, als eben hier. Wie aber ein Räthsel, eine Aufgabe, deren Lösung wir nach längerem Sinnen nicht finden können, den Geist unlustig macht und entmuthigt, so ist dies auch bei jeder chemischen Untersuchung der Fall, wenn man dabei seinen Zweck nicht erreicht hat, wenn die Resultate nicht den Stempel der Wahrheit, der unumstösslichen Gewissheit tragen. Es muss daher ein Halbwissen, wie überall, so ganz besonders hier, für schlimmer als ein Nichtwissen erachtet und vor oberflächlicher Beschäftigung mit der chemischen Analyse ganz vorzüglich gewarnt werden.

Eine qualitative Untersuchung kann man in zweifacher Absicht anstellen, entweder nämlich zum Beweise, dass irgend ein bestimmter Körper in einer Substanz vorhanden oder nicht vorhanden sei, z. B. Kalk in Brunnenwasser; oder zweitens zur Nachweisung aller Bestandtheile einer chemischen Verbindung oder eines Gemenges. — Gegenstand einer chemischen Analyse aber kann wie natürlich jeder Körper sein.

Wir ziehen jedoch in dem vorliegenden Werke, um Anfängern das Studium zu erleichtern und dabei doch dem praktischen Bedürfnisse vollkommen zu genügen, nur diejenigen Elemente und Verbindungen in den Kreis unserer genaueren Betrachtung, welche in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufigere Anwendung finden oder öfter vorkommen. Welche darunter verstanden werden, lehrt ein Blick in das Inhaltsverzeichniss sogleich.

Das Studium der qualitativen Analyse beruht nun hauptsächlich auf vier Punkten, nämlich erstens auf der Bekanntschaft mit den Operationen, zweitens auf dem Kennen der Reagentien und ihrer Anwendung, drittens auf der Kenntniss des Verhaltens der Körper zu den Reagentien, und viertens auf dem Verstehen des bei jeder Untersuchung einzuschlagenden systematischen Ganges.

Da sich hieraus ergiebt, dass die chemische Analyse nicht nur ein Wissen, sondern auch ein Können erfordert, so liegt der Schluss nahe, dass weder eine bloss geistige Beschäftigung damit, noch ein rein empirisches Betreiben derselben, zum Ziele führen kann, und dass dahin nur die vereinten Wege der Theorie und der Praxis gelangen lassen.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die Verrichtungen, wodurch man chemische Processe herbeiführt und die dadurch gewonnenen Educte oder Producte isolirt, werden mit dem Namen „chemische Operationen“ bezeichnet. Diese Verrichtungen sind in der synthetischen, wie in der analytischen Chemie die nämlichen; sie erleiden nur, in Folge des abweichenden Zweckes und der geringen Quantitäten, mit denen man bei Analysen zu thun hat, gewisse Modificationen.

Die hauptsächlichsten bei qualitativen Untersuchungen in Anwendung kommenden Operationen sind folgende.

§. 2.

1. Die Auflösung.

Nimmt man das Wort Auflösung in seiner allgemeinsten Bedeutung, so versteht man darunter die Vereinigung irgend eines Körpers mit einer Flüssigkeit zu einem homogenen Liquidum. Ist dieser Körper gasförmig, so wird die Auflösung Absorption, ist er flüssig, öfters Mischung

genannt, ist er aber fest, so hat man eine Auflösung im engeren oder im gewöhnlichen Sinne.

Eine Auflösung wird um so mehr erleichtert, je feiner zertheilt der aufzulösende Körper ist. Die Flüssigkeit, wodurch die Lösung bewirkt wird, heisst das Auflösungsmittel. Geht dieses mit dem gelösten Körper eine chemische Verbindung ein, so ist die Auflösung eine chemische, geht es hingegen keine bestimmte Verbindung mit demselben ein, so hat man eine einfache Lösung. In einer solchen ist der gelöste Körper unverbunden, mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften, insofern dieselben nicht von seiner Form abhängig sind, enthalten; er scheidet sich unverändert ab, wenn das Lösungsmittel entfernt wird. Lässt man z. B. Kochsalz in Wasser zergehen, so hat man eine einfache Lösung. Der Geschmack derselben ist wie der des Salzes. Man erhält dieses in ursprünglicher Gestalt wieder, wenn man das Wasser verdunsten lässt. — Eine einfache Lösung heisst gesättigt, wenn das Lösungsmittel so viel von dem aufzulösenden Körper aufgenommen hat, als es vermag. Flüssigkeiten lösen aber im Durchschnitt um so grössere Mengen eines Körpers auf, je höher ihre Temperatur ist. Es kann sich also der Ausdruck — gesättigt — immer nur auf eine bestimmte Temperatur beziehen und es muss als Regel betrachtet werden, dass Erwärmung einfache Lösungen erleichtert und beschleunigt.

Eine chemische Lösung enthält den aufgelösten Körper nicht in dem Zustande und mit den Eigenschaften, die er zuvor besass; er ist nicht frei darin enthalten, sondern mit dem Lösungsmittel, welches seine Eigenschaften ebenfalls eingebüsst hat, zu einem neuen Körper innig verbunden, daher die Lösung jetzt die Eigenschaften dieses neu entstandenen Körpers zeigt. Eine chemische Lösung kann zwar durch Temperaturerhöhung ebenfalls beschleunigt werden, und sie wird es auch in der Regel, indem ja Erwärmung die Einwirkung der Körper auf einander überhaupt begünstigt; die Quantität des gelösten Körpers aber bleibt bei einer gegebenen Menge des Lösungsmittels auch bei verschiedenen Wärmegraden immer dieselbe, sie ist eine unabänderliche, eine von der Temperatur unabhängige.

Bei der chemischen Lösung nämlich haben das Lösungsmittel und der Körper, auf welchen es einwirkt, stets entgegengesetzte Eigenschaften; ihr Bestreben ist Ausgleichung dieses Gegensatzes. Ist dieses Bestreben befriedigt, so fehlt der Grund zur weiteren Auflösung; es bleiben also weitere Quantitäten des festen Körpers unverändert. Die Lösung heisst alsdann ebenfalls gesättigt oder besser neutralisirt; der Punkt aber, welcher die beendigte Ausgleichung bezeichnet, heisst der Sättigungs- oder Neutralitätspunkt.

Die Stoffe, welche chemische Lösungen hervorbringen, sind in den meisten Fällen entweder Säuren oder Alkalien. Sie bedürfen mit wenigen Ausnahmen zuvor eines einfachen Lösungsmittels, um als Flüssigkeiten zu erscheinen. Hat sich der Gegensatz zwischen Säure und Base ausgeglichen, und ist die neue Verbindung entstanden, so erfolgt der wirkliche

Uebergang in flüssige Form nur dann, wenn der neue Körper die Eigenschaft hat, von der vorhandenen Flüssigkeit zu einer einfachen Lösung aufgenommen zu werden. Bringt man z. B. eine Auflösung von Essigsäure in Wasser mit Bleioxyd zusammen, so erfolgt zuerst eine chemische Verbindung der Säure mit dem Oxyd, sodann eine einfache Lösung des entstandenen essigsauren Bleioxyds in dem vorhandenen Wasser.

Auflösungen werden in chemischen Laboratorien nur selten so bewerkstelligt, dass man den zu lösenden Körper in einem mit Ausguss versehenen Mörser mit dem allmählich zuzusetzenden Lösungsmittel abreibt (wie dies in Apotheken häufig geschieht); man digerirt oder erhitzt vielmehr gewöhnlich die Substanzen mit der Flüssigkeit in Bechergläsern, Kochflaschen, Proberöhren oder Schalen. — Bei chemischen Lösungen ist es in der Regel am besten, den zu lösenden Körper zuerst mit Wasser (oder der überhaupt in Anwendung kommenden indifferenten Flüssigkeit) zusammenzubringen und dann allmählich die chemisch einwirkende Substanz zuzufügen. Man vermeidet so einen grossen Ueberschuss der letzteren, verhütet eine zu heftige Einwirkung und bewirkt, dass die Auflösung leicht und vollständig erfolgt. Nicht selten trifft es sich nämlich, dass das bei der chemischen Vereinigung entstehende Product sich nicht löst, wenn ein Ueberschuss des chemisch einwirkenden Lösungsmittels vorhanden ist. In dem Falle umhüllen die erst entstehenden, in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Theile des Salzes die noch ungelösten Partien und schwächen oder verhindern die weitere Einwirkung; so löst sich Witherit (kohlensaurer Baryt) leicht, wenn man ihn, gepulvert, mit Wasser übergiesst und allmählich Chlorwasserstoffsäure zufügt, schwer und unvollkommen dagegen, wenn man ihn in eine irgend concentrirte Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser einträgt; denn Chlorbaryum löst sich zwar in Wasser, nicht aber in wässeriger Salzsäure.

Den Gegensatz zur Auflösung machen die zwei folgenden Operationen, die Krystallisation und die Präcipitation, indem sie das Ueberführen eines flüssigen oder gelösten Körpers in feste Form zum Zwecke haben. Da beide im Durchschnitt auf derselben Ursache, nämlich auf dem Mangel an Lösungsmitteln beruhen, so ist ihre scharfe Begrenzung unmöglich, sie gehen in vielen Fällen in einander über. Wir betrachten jedoch beide gesondert, da sie sich in ihren extremen Formen wesentlich unterscheiden, und da die speciellen Zwecke, welche wir durch dieselben zu erreichen suchen, meist sehr verschieden sind.

§. 3.

2. Die Krystallisation.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede Operation, jeden Vorgang, wodurch ein Körper in eine feste, mathematisch bestimmbare, re-

gelmässige Form übergeführt wird. Da jedoch solche Formen, welche wir Krystalle nennen, um so regelmässiger, also vollkommener, werden, je langsamer die Operation eingeleitet wird, so verbindet man mit Krystallisation stets den Nebenbegriff der langsamen Ausscheidung, des allmählichen Ueberganges in feste Form. Die Bildung der Krystalle hängt von der gesetzmässigen Anordnung der kleinsten Körpertheilchen (der Atome) ab; sie kann bloss stattfinden, wenn diesen freie Bewegung möglich ist, also in der Regel nur, wenn ein Körper aus flüssigem oder gasförmigem Zustande in den festen übergeht. Die Fälle, in denen ein blosses Glühen oder Erweichen eines starren Körpers schon hinreicht, der Streben der Atome nach gesetzmässiger Anordnung (nach Krystallbildung) den Sieg über die verminderte Cohäsionskraft zu verleihen, sind als Ausnahmen zu betrachten, z. B. das Trübwerden (die Krystallisation) des Gerstenzuckers, wenn er feucht wird.

Um eine Krystallisation einzuleiten, müssen die Ursachen der flüssigen oder Gasform eines Körpers aufgehoben werden. Diese Ursachen sind entweder nur Wärme, z. B. bei geschmolzenen Metallen, oder nur Lösungsmittel, wie bei einer wässerigen Kochsalzsolution, oder beide vereinigt, wie bei einer heiss gesättigten Lösung des Salpeters in Wasser. Im ersten Falle erhält man also Krystalle durch Abkühlung, im zweiten durch Verdunstung und im dritten durch jedes der beiden Mittel. Der am häufigsten vorkommende Fall ist die Krystallisation durch Abkühlung heiss gesättigter Lösungen. — Flüssigkeiten, welche nach der Ausscheidung der Krystalle zurückbleiben, nennt man Mutterlaugen. — Starre Körper, welche weder Krystallform noch überhaupt krystallinisches Gefüge haben, heissen amorphe Körper.

Die Absicht bei der Krystallisation ist meistens entweder die Gewinnung des krystallisirten Körpers in fester Form, oder die Trennung desselben von anderen neben ihm in derselben Flüssigkeit aufgelösten Substanzen. Häufig bietet auch die Krystallgestalt und das Verhalten der Krystalle beim Stehen an der Luft, ihre Unveränderlichkeit, Verwitterbarkeit oder Zerfliesslichkeit, ein treffliches Mittel zur Unterscheidung von im Uebrigen ähnlichen Körpern, z. B. des schwefelsauren Natrons von schwefelsaurem Kali. — Krystallisationen nimmt man in der Regel in Schalen oder — bei ganz kleinen Mengen — in Uhrgläsern vor.

Wünscht man aus kleinen Flüssigkeitsmengen gut ausgebildete Krystalle, so lässt man jene an der Luft, besser noch unter einer Glasglocke, unter der sich auch ein offenes, halb mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäss befindet, verdunsten. — Zur genaueren Beobachtung sehr kleiner Krystalle bedient man sich der Lupe oder des Mikroskops.

§. 4.

3. Die Fällung oder Präcipitation.

Sie unterscheidet sich von der Krystallisation dadurch, dass bei einer Fällung der Uebergang des gelösten Körpers in feste Form nicht wie

bei jener allmählich, sondern plötzlich erfolgt, gleichgültig, ob der sich abscheidende Körper krystallinisch oder amorph ist, ob er in der Flüssigkeit untersinkt, schwebt oder aufsteigt. Eine Fällung wird entweder veranlasst durch die Veränderung des Lösungsmittels, — so scheidet sich Gyps aus seiner Auflösung in Wasser augenblicklich ab, wenn man dieses durch Zusatz von Alkohol in verdünnten Weingeist verwandelt; — oder sie ist Folge der Ausscheidung eines in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Eductes, — so wird die Thonerde gefällt, wenn man zu einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde Ammon setzt, denn sie wird dadurch abgeschieden und ist in dem vorhandenen Wasser nicht auflöslich; — oder die Ursache einer Fällung ist endlich das Entstehen neuer in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslicher Verbindungen durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft, — so entsteht eine Fällung von oxalsaurem Kalk, wenn man essigsaurer Kalklösung Oxalsäure zusetzt, — von chromsaurem Bleioxyd, wenn gelöstes chromsaures Kali mit gelöstem salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Bei solchen Zersetzungen durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft bleibt meistens eine der entstehenden Verbindungen, oder auch der educirte Körper, aufgelöst, wie in den angeführten Beispielen das schwefelsaure Ammon, die Essigsäure und das salpetersaure Kali. Es können jedoch auch Fälle eintreten, in welchen sich Educt und Product oder zwei Producte niederschlagen und in der Flüssigkeit Nichts gelöst bleibt, z. B. beim Vermischen von schwefelsaurer Magnesialösung mit Barytwasser, oder beim Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Chlorbaryum.

Der Zweck einer Fällung ist entweder, wie bei der Krystallisation, Gewinnung einer Substanz in fester Form, oder Trennung eines Körpers von anderen in derselben Lösung enthaltenen Stoffen. In der qualitativen Analyse aber dient diese Operation besonders häufig zur Erkennung von Körpern an der Farbe, überhaupt den Eigenschaften und dem Verhalten derselben, wenn sie isolirt oder in einer Verbindung niedergeschlagen werden. — Der feste Körper, welcher sich bei einer Fällung abscheidet, heisst Präcipitat oder Niederschlag, die Substanz, welche die Abscheidung unmittelbar veranlasst, das Fällungsmittel. Die Niederschläge werden je nach ihrer Beschaffenheit zu näherer Bezeichnung verschieden benannt; so unterscheidet man krystallinische, pulverige, flockige, käsige, gelatinöse Niederschläge u. s. w. Sind Niederschläge so fein zertheilt und so gering, dass ihre Theilchen nicht deutlich unterschieden werden können, und die Flüssigkeiten, in welchen sie suspendirt sind, nur unklar erscheinen, so bedient man sich der Ausdrücke Trübung, getrübt. — Die Abscheidung flockiger Niederschläge wird in der Regel durch starkes Schütteln, die Ausscheidung krystallinischer durch Umrühren und Reiben der von der Flüssigkeit benetzten Gefässwände mit einem Glasstabe, die Abscheidung der meisten Niederschläge endlich durch Erwärmen begünstigt. Je nach Umständen nimmt man daher Fällungen bald in Proberöhrchen, bald in Kolben, bald in Bechergläsern vor.

Zur mechanischen Trennung einer Flüssigkeit von einem darin suspendirten Körper wendet man bei der Analyse je nach den Umständen zwei verschiedene Operationen an, die Filtration und die Decantation.

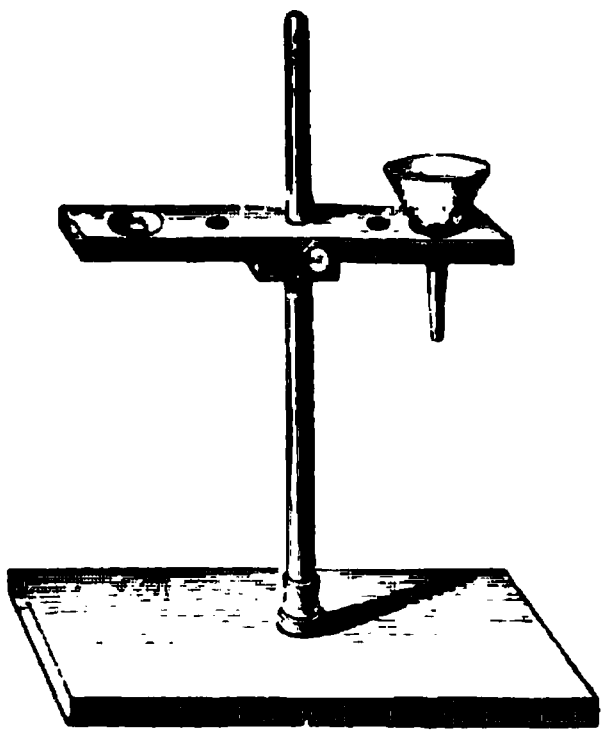
§. 5.

4. Die Filtration.

Man erreicht durch diese Operation den eben angeführten Zweck, indem man die Flüssigkeit, welche von den darin befindlichen festen Körpertheilchen getrennt werden soll, sammt diesen auf einen Seihapparat giesst, und zwar in der Regel auf ein in einen Trichter zweckmässig gelegtes ungeleimtes Papier (Filter), da ein solches die Flüssigkeit leicht durchsickern lässt, die festen Theilchen aber vollständig zurückhält. Man wendet glatte und faltige Filter an, erstere, wenn der abfiltrirte feste Körper benutzt werden soll, letztere, wenn es nur darauf ankommt, die durchlaufende Flüssigkeit (das Filtrat) klar zu erhalten. Die glatten Filter, welche so in die Trichter eingesetzt werden, dass sie überall fest anliegen, erhält man durch doppeltes Zusammenfalten eines kreisrunden Papiers, so dass die Falten rechte Winkel bilden. Die Anfertigung der faltigen Filter lässt sich besser zeigen als beschreiben. Wenn der Inhalt des Filters ausgewaschen werden soll, dürfen die Filter nicht über den Rand des Trichters hervorragen. — In den meisten Fällen ist es vortheilhaft, das Filter vor dem Aufgiessen anzufeuchten, weil das Filtriren alsdann nicht nur schneller von Statten geht, sondern auch von dem abzufiltrirenden Körper weniger leicht etwas durch die Poren gerissen wird. Das Papier, welches man zum Filtriren wählt, muss möglichst frei sein von unorganischen Substanzen, namentlich solchen, welche von Säuren gelöst werden (Eisenoxyd, Kalk). Nur selten entsprechen die käuflichen Filtrirpapiere in dieser Beziehung strengeren Anforderungen, und für feine Analysen empfehle ich daher unbedingt ein Auswaschen des anzuwendenden Papiers mit Säure und Wasser. — Bei stärkerem Papier lässt sich dies ausführen, indem man dasselbe, in kreisrunde Scheiben zerschnitten, in mässig dicker Schicht in einer flachen Porzellanschale mit einer Mischung von etwa 9 Theilen Wasser und 1 Theil Salzsäure oder Salpetersäure übergiesst und damit einige Stunden lang in gelinder Wärme digeriren lässt. Man giesst alsdann die Säure ab, wäscht das Papier durch häufig wiederholtes Aufgiessen von Wasser (zuletzt von destillirtem) aus, bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, lässt abtropfen, legt alsdann die ganze Schicht vorsichtig auf ein Buch Löschpapier, bis sich die einzelnen Blätter unbeschädigt abziehen lassen, und trocknet diese endlich, indem man sie einzeln oder in dünnen Lagen zwischen trockenem Fliesspapier geschichtet einer gelinden Wärme aussetzt. — Bei feinem (schwedischem) Papier ziehe ich es vor, die fertigen Filter im Trichter auszuwaschen. Man beträpfelt sie zu dem Ende zuerst mit ein wenig mässig verdünnter

Salzsäure oder Salpetersäure, und wäscht sie dann mit Wasser, zuletzt destillirtem, vollständig aus. — Ausser von seiner Reinheit hängt die Güte des Filtrirpapiers davon ab, dass es Flüssigkeiten rasch durchlaufen lässt, darin suspendirte Niederschläge aber, und zwar auch die feinpulverigen (schwefelsauren Baryt, oxalsauren Kalk), vollständig zurückhält. Vermag man kein Papier zu erhalten, welches in dieser Beziehung genügt, so ist es zweckmässig, zwei Sorten vorräthig zu halten, ein dichteres zum Abscheiden sehr feiner Niederschläge und ein poröseres zum schnellen Abfiltriren gröberer Theilchen.

Fig. 1.



Die Trichter müssen von Glas oder Porzellan sein (§. 14. 10.); sie werden am besten auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches denselben eine feste Lage sichert. Für die kleineren Filtrationen, wie sie bei qualitativen Analysen vorzukommen pflegen, ist folgende Form und Einrichtung der Gestelle zu empfehlen (Fig. 1).

§. 6.

5. Die Decantation oder das Abgiessen.

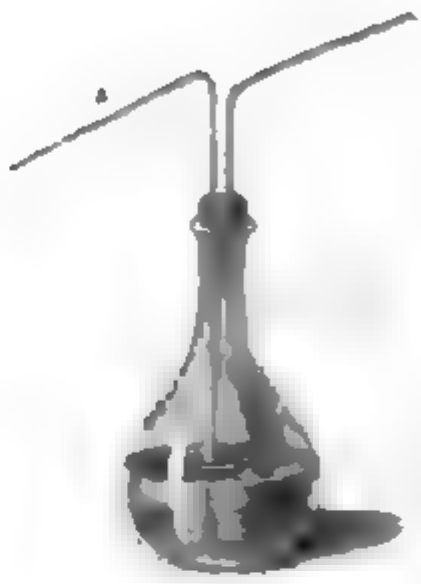
Man bedient sich dieser Operation häufig statt des Filtrirens, wenn die abzuscheidenden festen Theilchen ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht als die Flüssigkeit, von der sie zu trennen sind, haben. Sie sinken alsdann schnell unter und setzen sich auf dem Boden ab, so dass man die überstehende Flüssigkeit entweder durch Neigen des Gefässes abgiessen oder mittelst eines Hebers oder einer Pipette abnehmen kann.

Ist bei dem Filtriren oder Decantiren das Gewinnen des festen Körpers Zweck, so muss derselbe durch wiederholtes Waschen von der ihm noch anhängenden Flüssigkeit befreit werden. Diese Operation heisst Auswaschen oder Aussüssen. — Zum Auswaschen eines auf einem Filter gesammelten Niederschlages bedient man sich meistens der Spritzflasche, eines Glasgefässes, welches mit einem Korke, in den eine kleine, nach aussen in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre gepasst ist, verstopft wird (Fig. 2 a. f. S.). Bläst man durch die Röhre Luft in die Flasche und dreht letztere, wenn die Luft hinlänglich comprimirt ist, um, so dass die innere Oeffnung der Glasröhre unter Wasser kommt, so wird ein fei-

ner Wasserstrahl mit einer gewissen Heftigkeit herausgetrieben. Ein solcher Strahl ist alsdann zum Abspülen eines Niederschlages besonders geeignet. Eine Spritzflasche von anderer Construction ist in Fig.

Fig. 2.

Fig. 3.



dargestellt. Sie wird namentlich dann gebraucht, wenn ein Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen werden soll, und gewährt ausserdem den Vortheil, dass man damit einen ununterbrochenen Strahl hervorzubringen im Stande ist. Die Zeichnung bedarf keiner weiteren Erklärung. Die Röhre *a* ist vorn in eine feine Spitze ausgezogen. Statt des doppelt durchbohrten Korkes kann man sich auch einer Kautschukkappe mit 2 Röhrenansätzen bedienen.

Da von dem richtigen Auswaschen eines Niederschlages oft das Gelingen einer analytischen Operation geradezu abhängt, so sei gleich hier bemerkt, dass man sich daran gewöhnen muss, die Operation erst dann zu beendigen, wenn man den Zweck derselben auch wirklich erreicht hat. Dies ist aber in der Regel erst dann der Fall, wenn der Niederschlag von der anhängenden Flüssigkeit vollständig befreit ist. Man verlasse sich dabei nicht auf Schätzen und Meinen, sondern verschaffe sich Gewissheit durch geeignete Prüfung des zuletzt ablaufenden Waschwassers. Ist der auszuwaschende Körper ein fixer, so genügt es meistens, einen Tropfen des Waschwassers langsam auf Platinblech zu verdampfen; vollständige Verflüchtigung lässt erkennen, dass man das Ziel erreicht hat.

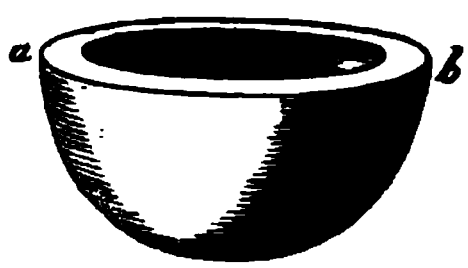
Der Operationen, durch welche man flüchtige Substanzen von minder oder nicht flüchtigen trennt, hat man vier, das Abdampfen, die Destillation, das Glühen und die Sublimation. Von diesen beziehen sich die ersten beiden stets auf Flüssigkeiten, die zwei anderen auf feste Körper.

§. 7.

6. Das Abdampfen.

Es ist eine der am häufigsten in Anwendung kommenden Operationen. Man stellt sie immer an, wenn man eine flüchtige Flüssigkeit von einem anderen minder oder nicht flüchtigen Körper, gleichgültig ob dieser flüssig oder fest ist, trennen will, im Falle bei dieser Trennung nur dieser zurückbleibende Körper gewonnen werden, der sich verflüchtigende aber unberücksichtigt bleiben soll; — also zum Beispiel, um der Lösung eines Salzes einen Theil des Wassers zu entziehen, damit das Salz krystallisire, — oder wenn man aus der Lösung eines nicht krystallisirbaren Körpers alles Wasser entfernen will, um denselben in trockner Form zu haben u. s. w. In beiden Fällen giebt man das sich verflüchtigende Wasser verloren und will nur im ersten Falle eine concentrirtere Flüssigkeit, im letzteren einen trocknen Körper gewinnen. Man erreicht diese Zwecke stets dadurch, dass man die zu entfernende Flüssigkeit in Gasform bringt, also in den gewöhnlichen Fällen durch Erhitzen derselben; zuweilen auch, indem man die Flüssigkeit längere Zeit mit der Atmosphäre, oder mit einer durch hygroskopische Substanzen (Schwefelsäurehydrat, Chlorcalcium etc.) stets trocken erhaltenen, abgeschlossenen Luftmenge in Berührung lässt; oder endlich in manchen Fällen, indem man die Flüssigkeit bei gleichzeitiger Anwendung hygroskopischer Substanzen in einen luftverdünnten Raum bringt. — Da bei qualitativen Analysen vor Allem jede Verunreinigung zu vermeiden ist, und eine solche um so eher stattfindet, je länger sich die Operation hinzieht, so dampft man in der Regel am besten ziemlich rasch, direct über der Weingeist- oder Gasflamme in Porzellan- oder Platinschalen, an einem abgeschlossenen, staubfreien Orte ab. Steht ein solcher nicht zu Gebot, so muss man zu dem ungleich misslicheren Mittel, die Schale zu bedecken, seine Zuflucht nehmen. Es kann dies zweckmässig mittelst eines grossen Glastrichters geschehen, den man in einen Retortenhalter so einklemmt, dass zwischen seinen Rändern und denen der Schale genügender Platz bleibt. Man giebt dem Trichter eine etwas schräge Lage, damit die herabfliessenden Tropfen in einem Glase aufgefangen werden können. Will man die Schale mit Papier bedecken, so muss dasselbe eben so rein sein, wie zum Filtriren, indem sonst durch die Dämpfe (namentlich wenn sie sauer sind) Eisenoxyd, Kalk etc. aufgelöst und durch die herabfallenden Tropfen in die Flüssigkeit übergeführt werden. — Dass diese Vorsichtsmaassregeln nur bei feineren Untersuchungen erforderlich sind, liegt auf der Hand.

Fig. 4.



Grössere Quantitäten von Flüssigkeiten werden zweckmässig in schiefstehenden, mit einer Kappe von reinem Filtrirpapier bedeckten Glaskolben über Kohlenfeuer oder auch in Retorten abgedampft. — Muss das Abdampfen bei 100° C. vorgenommen werden, so bedient man sich, sofern

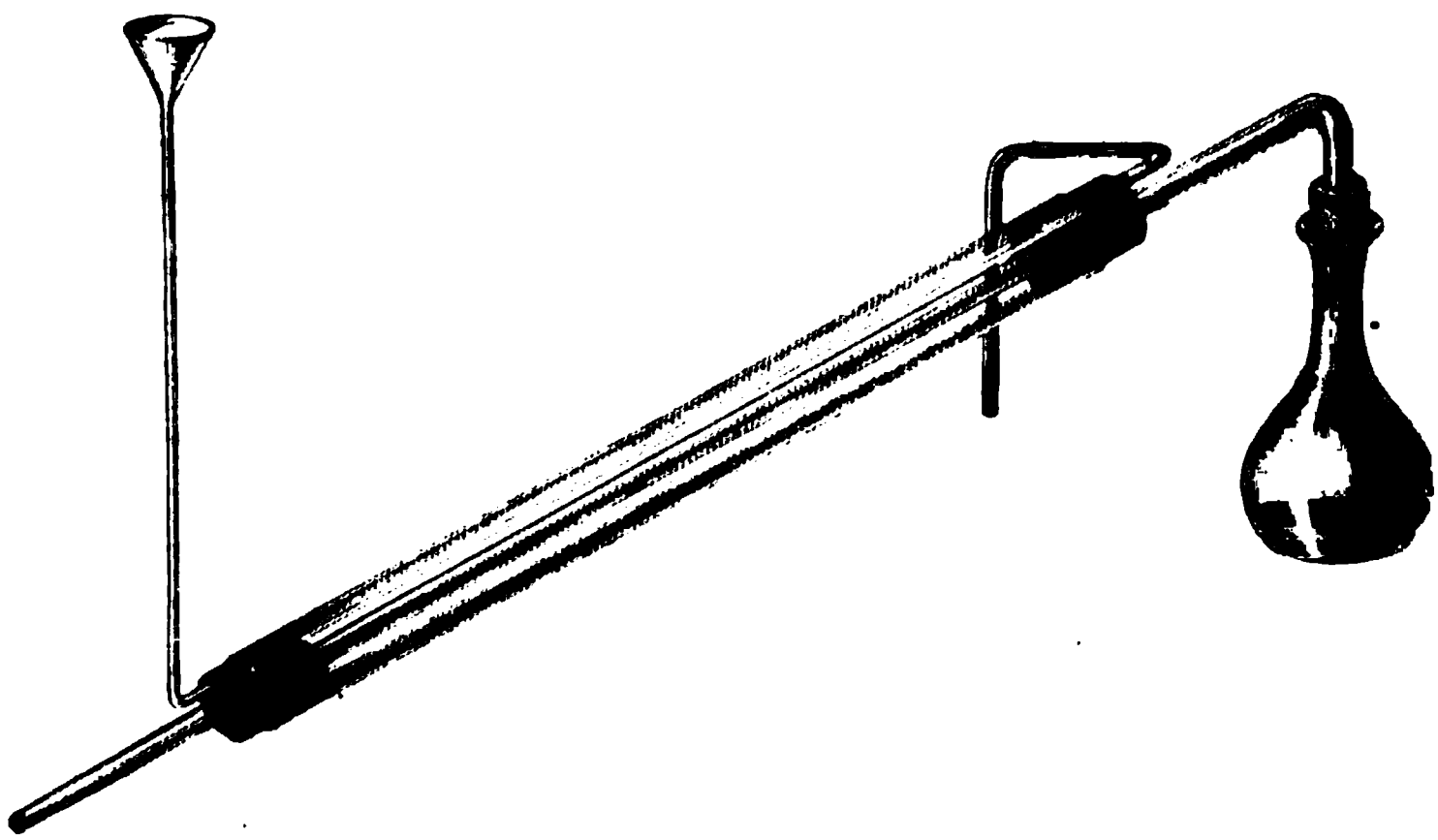
kein geeigneter Dampfapparat zu Gebote steht, des in Fig. 4 (s. v. S. abgebildeten Wasserbades. — Ein Abdampfen zur Trockne führt man nicht gern über freiem Feuer, sondern entweder im Wasserbade oder im Sandbade aus.

§. 8.

7. Die Destillation.

Sie hat die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einem weniger oder nicht flüchtigen festen oder flüssigen Körper zum Zweck, wenn dabei die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder gewonnen werden soll. Um diesen Zweck zu erreichen, muss man Sorge tragen, dass die Flüssigkeit aus der Dampfform, in welcher sie entfernt wurde, wieder in die tropfbar flüssige Form zurückgeführt werde. Bei einem Destillationsapparate sind also jederzeit drei Theile zu unterscheiden, gleichgültig ob dieselben getrennt werden können oder nicht; nämlich erstens ein Gefäss, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, also in Dampfform übergeführt wird, — zweitens eine Vorrichtung, in der die Dämpfe abgekühlt, also wieder in die tropfbar-flüssige Form zurückgeführt werden, — und drittens eins, in welchem die durch Abkühlung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit (das Destillat) sich ansammelt. Im Grossen bedient man sich metallener Apparate (kupferner Destillirblasen mit Helm und Kühlröhren von Zinn) oder auch grosser Glasretorten; bei analytischen Arbeiten dagegen wendet man meist einen Apparat an, wie ihn die Fig. 5 zeigt.

Fig. 5.



§. 9.

8. Das Glühen.

Was das Abdampfen für Flüssigkeiten ist, ist das Glühen gewissermaassen für feste Körper. Es hat nämlich ebenfalls, wenigstens im

Durchschnitt, die Trennung eines flüchtigen Körpers von einem weniger flüchtigen oder feuerbeständigen zum Zweck, wenn dabei nur der zurückbleibende beachtet wird. Das Glühen setzt immer die Anwendung einer hohen Temperatur voraus, wodurch es sich vom Trocknen unterscheidet. Der Zustand, welchen der verflüchtigte Körper beim Erkalten annimmt, ob er also gasförmig bleibt, wie wenn man kohlensauren Kalk glüht, ob er flüssig wird, wie wenn man Kalkhydrat erhitzt, oder fest, wie beim Glühen einer Salmiak enthaltenden Mischung, ist für die Benennung der Operation gleichgültig.

Der bereits genannte Zweck des Glühens ist der gewöhnliche. Zuweilen glüht man jedoch auch Substanzen, nur um ihren Zustand zu verändern, ohne dass sich dabei etwas verflüchtigt, z. B. bei der Ueberführung des Chromoxyds in die sogenannte unlösliche Modification u. s. w. — Bei analytischen Arbeiten endlich glüht man zu untersuchende Substanzen häufig, um aus ihrem Verhalten in der Glühhitze einen Schluss auf ihre Natur im Allgemeinen, auf ihre Feuerbeständigkeit, Schmelzbarkeit, auf die Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Materien u. s. w. machen zu können.

Die Gefässe, deren man sich zum Glühen bedient, sind gewöhnlich die Tiegel. Während man nun im Grossen hessische oder Graphittiegel anwendet, welche zwischen Kohlen erhitzt werden, wählt man zu analytischen Versuchen, je nach den Substanzen, kleinere Tiegel oder auch Schälchen von Porzellan, Platin, Silber, Eisen, oder auch an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, und erhitzt dieselben über der Berzelius'schen Spirituslampe oder über einer gut construirten Gaslampe.

§. 10.

9. Die Sublimation.

Verwandelt man feste Körper durch Erhitzen in Dämpfe und verdichtet diese wieder durch Abkühlung, so heisst diese Operation Sublimation; der verflüchtigte, wieder verdichtete Körper aber ein Sublimat. Die Sublimation ist daher eine Destillation fester Körper. Man wendet dieselbe meist zur Trennung verschieden flüchtiger Substanzen an. In der Analyse ist sie zur Erkennung mehrerer Körper, z. B. des Arsens, von grösster Wichtigkeit. Die Sublimirgefässe sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, von sehr mannigfacher Gestalt. Sublimationen behufs der Analyse nimmt man in der Regel nur in zugeschmolzenen Glasröhren vor.

§. 11.

10. Das Schmelzen und Aufschliessen.

Man bezeichnet mit Schmelzen das Ueberführen eines festen Körpers in flüssige Form durch Hitze, und bezweckt mit dieser Operation im Durchschnitte die Vereinigung oder Zersetzung von Körpern. Verändert

oder zersetzt man in Wasser und Säuren unlösliche oder schwerlösliche Körper durch Zusammenschmelzen mit anderen in der Art, dass dieselben, oder vielmehr die neu entstandenen Verbindungen, nachher durch Wasser oder Säuren in Auflösung gebracht werden können, so heisst die Operation Aufschliessen. Das Schmelzen und Aufschliessen geschieht bei Analysen, je nach Umständen, in Porzellan-, Silber- oder Platin-Tiegeln, welche in ein auf dem Glühring der Berzelius'schen Weingeistlampe oder der Gaslampe ruhendes oder daran befestigtes Dreieck von mässig starkem Platindraht gesetzt werden. — Dreiecke aus dickem Eisendraht, namentlich wenn sie auch noch auf den dickeren messingenen Kochring der Lampe gelegt werden, gestatten, wegen der bedeutenden Wärmeableitung, die Hervorbringung sehr hoher Temperaturen nicht. — Kleinere Schmelzungen nimmt man häufig auch in am einen Ende zugeblasenen Glasröhren vor.

Die Körper, zu deren Analyse man das Aufschliessen vorzugsweise nöthig hat, sind die schwefelsauren alkalischen Erden und viele kieselsaure Verbindungen. Das gewöhnlichste Aufschliessungsmittel ist kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali, besser ein Gemenge beider zu gleichen Atomgewichten (siehe unten). In gewissen Fällen wird statt der kohlensauren Alkalien Barythydrat angewendet.

Das Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien, wie auch mit Barythydrat, geschieht im Platintiegel.

Um Schaden vorzubeugen, soll hier kurz an die beim Gebrauche von Platingefässen nöthigen Vorsichtsmaassregeln erinnert werden. Es dürfen in Platingefässen keine Substanzen behandelt werden, welche Chlor entwickeln; salpetersaure Alkalien, Kali- und Natronhydrat, Cyanalkalimetalle, Metalle und Schwefelmetalle dürfen nicht darin geschmolzen, leicht desoxydirbare Metalloxyde, Schwermetallsalze mit organischen Säuren und phosphorsaure Salze bei Gegenwart organischer Verbindungen nicht darin geglüht werden. Endlich leiden die Platintiegel, besonders in Bezug auf ihre Deckel, Noth, wenn man sie direct in starkes Kohlenfeuer setzt, weil sich alsdann durch Einwirkung der Asche leicht Kieselplatin bildet, wodurch sie spröde und zerbrechlich werden. — Es ist sehr anzurathen, Platintiegel beim Glühen stets in Dreiecke von Platindraht zu setzen. — Unrein gewordene Platintiegel werden gereinigt, indem man saures schwefelsaures Kali darin schmilzt und dieselben alsdann mit Wasser auskocht.

Als eine mit dem Schmelzen verwandte Operation ist noch die folgende zu nennen.

§. 12.

11. Die Verpuffung.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede, gleichgültig durch welche Ursache herbeigeführte, mit Knall oder Geräusch verbundene Zersetzung. Im engeren Sinne meint man damit die Oxydation eines Körpers auf trocknem Wege und zwar durch den Sauerstoff einer beigemengten Substanz, gewöhnlich eines salpetersauren oder chlorsauren Salzes, und verbindet hiermit den Begriff eines plötzlichen und heftigen, mit lebhafter Feuererscheinung und Geräusch oder Knall verbundenen Verbrennens.

Eine Verpuffung hat entweder die Gewinnung des zu erhaltenden Oxyds zum Zwecke, — so verpufft man Schwefelarsen mit Salpeter, um arsensaures Kali zu bekommen, — oder sie dient uns als Mittel, die Gegenwart oder Abwesenheit eines Körpers zu beweisen, — so kann man Salze auf Salpetersäure oder Chlorsäure prüfen, indem man beobachtet, ob sie beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium verpuffen etc. — Zur Erreichung der ersteren Absicht trägt man das völlig trockne Gemenge der Substanz und des Verpuffungsmittels portionenweise in einen glühenden Tiegel; — Prüfungen letzterer Art stellt man immer nur mit kleinen Quantitäten, am besten auf einem dünnen Platinblech, oder in einem kleinen Löffelchen an.

§. 13.

12. Die Anwendung des Löthrohrs.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Diese Operation gehört nur der analytischen Chemie an und ist für dieselbe von äusserster Wichtigkeit. Wir haben zuerst die dazu nöthigen Apparate, sodann die Art ihrer Anwendung und endlich den Erfolg des Löthrohrblasens ins Auge zu fassen.

Das Löthrohr (Fig. 6) ist ein kleines, gewöhnlich aus Messing oder Argentan gefertigtes Instrument. Es wurde zuerst von den Metallarbeitern zum Löthen gebraucht und hat daher seinen Namen. Man unterscheidet daran drei Theile: erstens die zweckmässig mit einem Hornmundstück versehene Röhre *ab*, durch welche man mit dem Munde Luft einbläst; zweitens das kleine cylindrische Gefäss *cd*, in welches *ab* luftdicht eingedreht ist, es dient als Windkasten und zum Ansammeln der mitgerissenen Feuchtigkeit, —

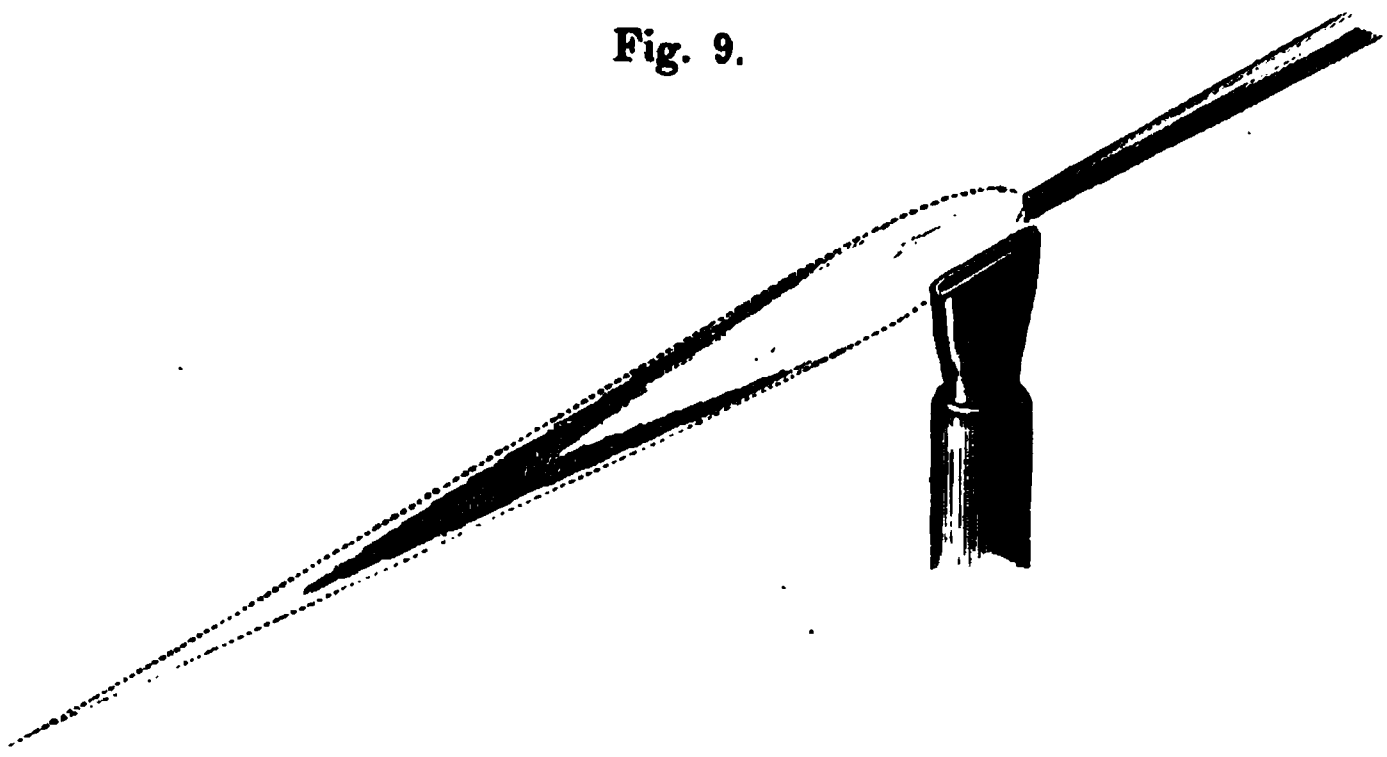
und drittens die ebenfalls in *c d* eingepasste kleinere Röhre *f g*, welche mit der grösseren einen rechten Winkel bildet und am vorderen Ende entweder durch ein fein durchbohrtes Platinplättchen geschlossen ist oder besser eine fein durchbohrte, luftdicht aufgedrehte Platinkappe *h* trägt. Letztere Vorrichtung, deren genauere Einrichtung die Fig. 7 zeigt, ist zwar etwas theurer, aber auch ungleich haltbarer als die erstere. Verstopft sich das Platinkäppchen mit der Zeit, so bedarf es meistens nur eines Ausglühens desselben vor dem Löthrohre, um es wieder zu öffnen. — Die Länge des Löthrohrs muss sich nach der Weite des deutlichen Sehens richten, sie beträgt gewöhnlich 20 bis 25 Centimeter. Die Form der Mundstücke ist verschieden. Manche ziehen solche vor, welche man mit den Lippen umschliesst, Andere solche von der Gestalt eines Trompetenmundstücks, welche man nur gegen die Lippen presst. Das Blasen mit letzteren ist weniger anstrengend, sie werden daher meist von denen vorgezogen, welche viel mit dem Löthrohre arbeiten.

Das Löthrohr dient dazu, einen fortdauernden feinen Luftstrom in eine Gas-, Lampen- oder Kerzenflamme zu führen. — Brennt eine solche unter gewöhnlichen Umständen, so sehen wir daran drei Theile, welche sich bei einer Kerzenflamme, so wie es Fig. 8 zeigt, bei einer Oel- oder Gasflamme ganz ähnlich, darstellen. Man sieht erstens einen dunklen Kern *a* in der Mitte, zweitens einen ihn umgebenden leuchtenden Theil *e f g*, und drittens einen nur schwach leuchtenden, die ganze Flamme umschliessenden Mantel *b c d*. — Den dunklen Kern bilden die aus dem Wachs oder Fett durch die Hitze entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äusseren Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme hat die höchste Temperatur, und an der äussersten Spitze ist ihr heissester Punkt. Hält man in diese oxydable Körper, so oxydiren sie sich schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur und unbeschränkter Luftzutritt, sind gegeben. Es heisst daher der äussere Theil der Flamme die Oxydationsflamme. Bringt man dagegen oxydirte Körper, welche Neigung haben, ihren Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so findet das Entgegengesetzte Statt, das heisst, die Körper verlieren ihren Sauerstoff, er wird denselben von dem in dieser Sphäre befindlichen Kohlenstoff und dem noch unverbrannten Kohlenwasserstoff entzogen, sie werden reducirt. Der leuchtende Theil der Flamme heisst deshalb die Reductionsflamme.

Führt man nun in eine Flamme von der Seite einen feinen Luftstrom ein, so ändert sich erstens die Form der Flamme, sie strebt nicht

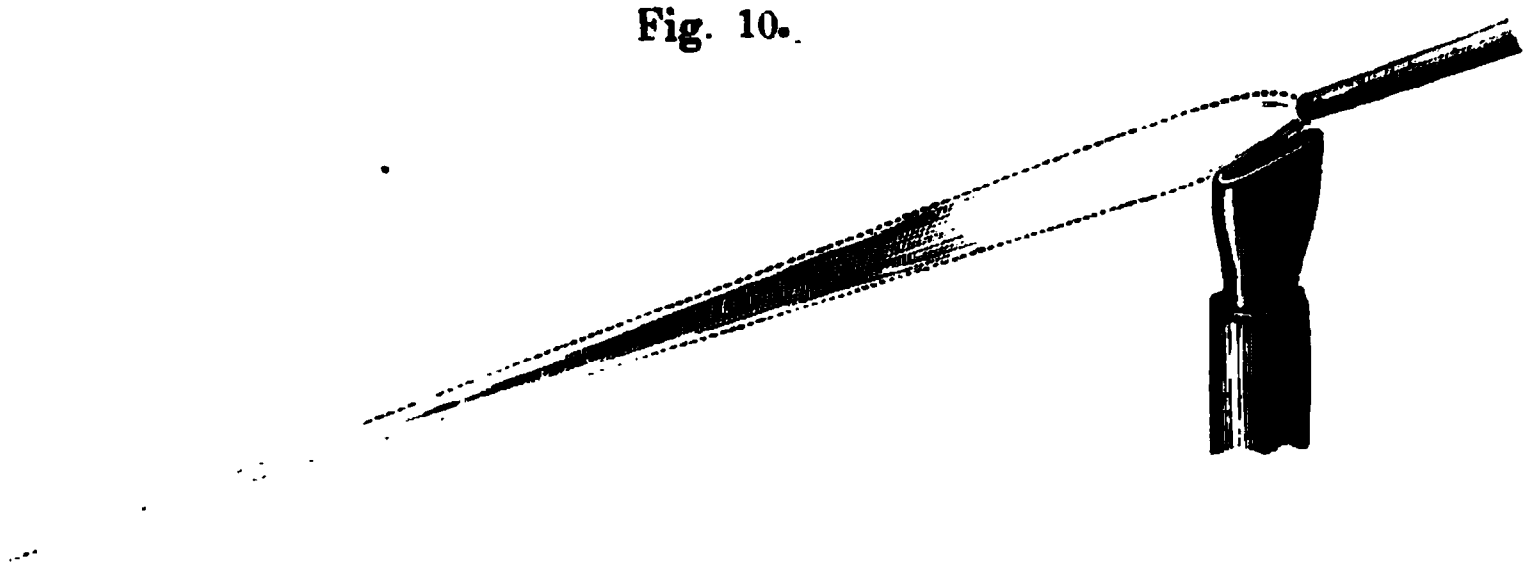
flackernd in die Höhe, sondern sie wird schmal und spitz in der Richtung des eingeblasenen Luftstromes nach der Seite getrieben, — und so findet zweitens nicht nur aussen um die Flamme, sondern auch innen in derselben ein Verbrennen Statt. Da durch den letzten Umstand die Hitze der Flamme ausserordentlich gesteigert und durch den ersten in engerem Raume concentrirt wird, so erklärt sich leicht die höchst energische Wirkung der Löthrohrflamme. — Je nachdem man dieselbe reducirend oder oxydirend wünscht, muss die Haltung des Löthrohrs und die Art des Einblasens verschieden sein. — Am leichtesten gelingt es, höchst wirksame Flammen beiderlei Art mittelst Leuchtgases hervorzubringen, welches aus einer platt zulaufenden Röhre ausströmt, die oben einen etwas schief abwärts gerichteten, 1 Centimeter langen und $1^1/_2$ bis 2^{mm} breiten Spalt hat, weil man bei der Gasflamme nicht nur den Luft-, sondern auch den Gasstrom reguliren kann. Sehr zweckmässig ist es, die stete Haltung des Löthrohrs dadurch zu erleichtern, dass man es auf eine verschiebbare Metallunterlage (z. B. den zum Tragen der Schalen etc. bestimmten Ring der Bunsen'schen Gaslampe) fest auflegt. — Fig. 9 stellt die zum Reduciren, Fig. 10 die zum Oxydiren be-

Fig. 9.



stimmte Flamme dar. Die leuchtenden Theile sind schattirt. Um die Reductionsflamme hervorzubringen, hält man das Löthrohr so, dass seine Spitze sich am Rande der Flamme befindet, und bläst in die nicht

Fig. 10.



zu schwache Gasflamme einen nur mässigen Luftstrom ein. Es findet alsdann eine nur unvollkommene Mischung der Luft mit dem Gase Statt und zwischen dem inneren bläulichen und dem äusseren kaum sichtbaren Theile der Flamme bleibt eine leuchtende und reducirende Zone, deren heissester Punkt etwas vor der Spitze des inneren Flammenkegels liegt. Die Oxydationsflamme erhält man, wenn man die Spitze des Löthrohrs ein wenig weiter in die Flamme einschiebt und bei schwächerer Gasflamme etwas stärker bläst. Luft und Gas mischen sich dadurch innig, es entsteht ein innerer spitzer, bläulicher, nur vorn ein wenig leuchtender Flammenkegel, umgeben von einem dünnen, spitzen, hellbläulichen, kaum sichtbaren Mantel. An der Spitze des inneren Kegels ist die heisseste Stelle der Löthrohrflamme, dorthin bringt man schwerschmelzbare Körper, die geschmolzen werden sollen, während man zu oxydirende Körper etwas vor die Spitze hält, damit es nicht an Luft zu ihrer Verbrennung fehlt. — Statt der Gasflamme kann man sich auch einer Oellampe mit breitem, nicht zu dünnem Dochte, auch wohl einer starken Wachskerze bedienen. — Zur Hervorbringung einer Oxydationsflamme genügt meistens schon eine kleine Weingeistlampe.

Das Blasen geschieht nur mit den Wangenmuskeln und nicht mit der Lunge. Man erlernt es leicht, wenn man sich eine Zeit lang übt, mit aufgeblasenen Backen ruhig zu athmen. Hat man es dahin gebracht, dass man auf diese Art ruhig fortathmen kann, auch wenn man das Löthrohr zwischen den Lippen hält, so bedarf es nur noch der Uebung, um ununterbrochen eine ruhige und stete Flamme hervorzubringen.

Die Unterlagen, auf welchen man die zu untersuchenden Körper der Löthrohrflamme aussetzt, sind in der Regel entweder Holzkohle, Platindraht oder Platinblech.

Der Holzkohle bedient man sich meistens als Unterlage, wenn man ein Metalloxyd oder dergleichen reduciren oder einen Körper auf seine Schmelzbarkeit prüfen will. Die zu prüfenden Substanzen bringt man in kleine konische Grübchen, welche man mit einem Messer oder einer kleinen Blechröhre in die Kohle gräbt. Sind Metalle in der Hitze der Reductionsflamme flüchtig, so verdampfen sie während der Reduction ganz oder theilweise. Die Metalldämpfe verbrennen beim Durchgang durch die äussere Flamme wieder zu Oxyd, und dieses legt sich als ein Anflug rings um die Probe an. Solche Anflüge heissen Beschläge. Viele derselben haben eigenthümliche Farbe, so dass daran die Metalle erkannt werden können. — Bei Auswahl der Kohlen hat man darauf zu sehen, dass sie gut ausgebrannt sind, weil sie sonst spritzen und die Probe wegschleudern. Die Kohle des Fichten-, Linden- oder Weidenholzes ist der Kohle festerer und aschereicherer Holzarten weit vorzuziehen. Man wähle glatte Stücke aus, da die knorrigen beim Erhitzen spritzen und die Proben wegschleudern. Am zweckmässigsten zersägt man die Kohle von reifem und gerade gespaltenem Fichtenholze in parallelepipedische Stücke; sind diese gut abgeblasen, so beschmutzen sie

die Hände nicht. Man gebraucht nur die Seiten, auf welchen die Jahresringe als Kreise oder Kreisabschnitte sichtbar sind, weil sich auf den anderen die Flüsse auf der Oberfläche der Kohle ausbreiten (Berzelius).

Die Eigenschaften, welche die Holzkohle als Unterlage bei Löthrohrproben so werthvoll machen, sind: erstens ihre Unschmelzbarkeit; — zweitens ihr geringes Leitungsvermögen für Wärme, welches gestattet, dass eine Probe auf der Kohle stärker als auf jeder anderen Unterlage erhitzt werden kann; — drittens ihre Porosität, wodurch sie leicht schmelzbare Körper, z. B. Borax, Soda u. s. w., einsickern lässt, während unschmelzbare auf ihrer Oberfläche zurückbleiben; — viertens ihre Fähigkeit, oxydirte Körper zu reduciren, wodurch sie zur Reduction der Oxyde durch die innere Löthrohrflamme mitwirkt.

Fig. 11.

Des Platindrahtes und zuweilen auch des Platinbleches bedient man sich bei allen Oxydationsversuchen, ferner wenn man Körper mit Flussmitteln behandeln will, um ihre Löslichkeit in diesen, die Erscheinungen, welche sich beim Lösen derselben darbieten, und die Farbe der entstehenden Perlen zu erforschen. Man wählt Draht von der Stärke dünner Claviersaiten, schneidet ihn in 8 Centimeter lange Stücke und biegt jedes an beiden Enden zu einem kleinen Oehre um (Fig. 11). Beim Gebrauch befeuchtet man das Oehr mit einem Tropfen Wasser, taucht es in das gewählte Flussmittel ein und schmilzt den anhaftenden Theil in der Weingeist- oder Gasflamme zu einem Tropfen, welcher in dem Oehre hängen bleibt. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Probe wiederum, bringt die zu prüfende Substanz hinzu und setzt nun das Oehr je nach Umständen der inneren oder äusseren Löthrohrflamme aus.

Die Löthrohrflamme ist bei chemischen Untersuchungen besonders deswegen sehr geschätzt, weil ihre Wirkungen augenblicklich zu Resultaten führen. Diese Resultate sind von zweierlei Art. Entweder nämlich lernen wir nur die allgemeinen Eigenschaften des Körpers kennen, das heisst wir erfahren, ob er feuerbeständig, flüchtig, schmelzbar ist u. s. w.; oder wir sehen an den eintretenden Erscheinungen sogleich, mit welchem speciellen Körper wir zu thun haben. Welcher Art diese Erscheinungen sind, werden wir zu betrachten Gelegenheit haben, wenn wir an das Verhalten der einzelnen Körper zu Reagentien kommen.

Anhang zum ersten Abschnitt.

§. 14.

Apparate und Geräthschaften.

Da es Vielen, welche sich mit chemischen Analysen zu beschäftigen anfangen, schwer fallen dürfte, bei der Auswahl der dazu nöthigen Apparate und Geräthschaften sogleich die zweckmässigsten von den minder geeigneten, die nothwendigen von den entbehrlichen zu unterscheiden, so füge ich hier ein Verzeichniss bei, welches die zur Ausführung einfacher Untersuchungen wirklich erforderlichen Apparate in kurzer Zusammenstellung enthält, wobei ich zugleich Gelegenheit nehme, auf Einiges aufmerksam zu machen, was beim Einkauf oder der Anfertigung derselben besonders ins Auge zu fassen ist.

1. Eine Berzelius'sche Weingeistlampe. Bei einer solchen ist wohl zu berücksichtigen, dass der Weingeistbehälter nur durch eine enge Röhre mit dem Behälter des Dochtes in Verbindung stehen, nicht aber geradezu in denselben übergehen darf, weil sonst beim Anzünden sehr häufig äusserst unangenehme Explosionen eintreten. — Ausserdem muss beachtet werden, dass der Schornstein nicht zu eng sei, und der Stöpsel auf der Oeffnung, durch welche man den Weingeist eingiesst, nicht luftdicht schliesse. — Man wähle eine Lampe, welche an einem Stativ herauf und herab geschoben werden kann. An demselben Stativ befinde sich ausserdem ein be-

Fig. 12.

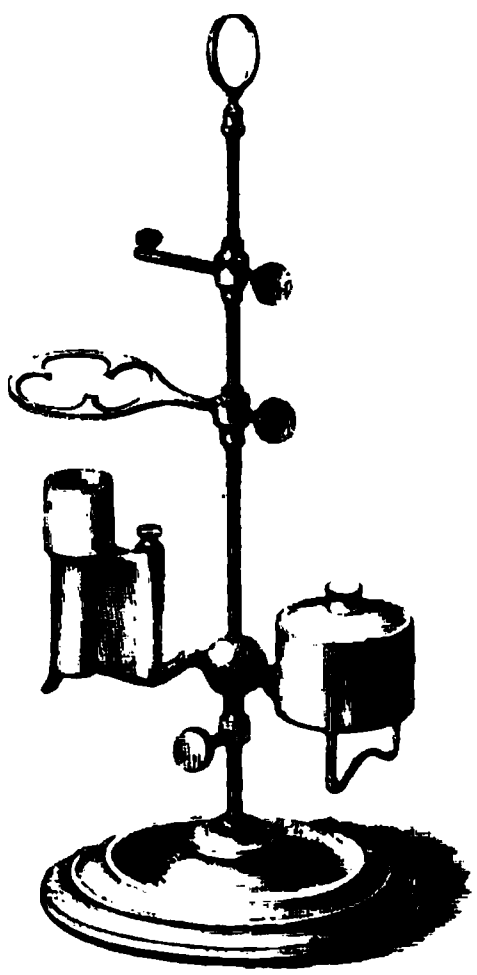


Fig. 13.

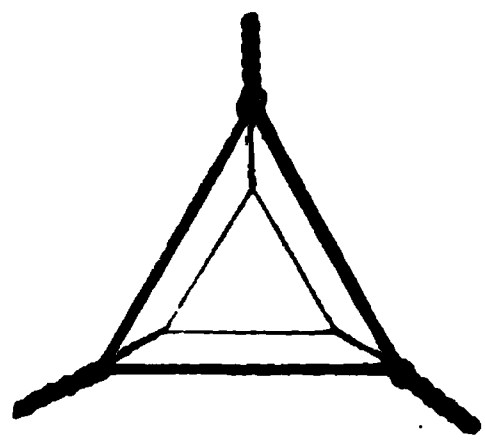
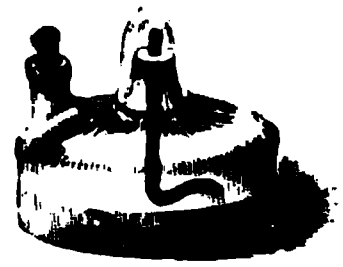


Fig. 14.



weglicher Ring von Messing (Kochring) zum Aufsetzen von Schalen und Kolben, und ein zweiter von mässig starkem Eisendraht (Glühring), der den Drahtdreiecken als Unterlage dient, in welche man die Tiegel beim Glühen hängt. Von den verschiedenen Formen der genannten Lampen, welche man hat, ist die in Fig. 12 abgebildete eine der zweckmässigsten und schönsten. Fig. 13 zeigt ein in einem Eisendreieck befestigtes Dreieck von Platindraht zum Einsetzen der Platintiegel beim Glühen. — Glasgefässe, namentlich Bechergläser, welche über der Lampe erhitzt werden sollen, stellt man zweckmässig auf ein rundes Stück eines aus feinem Eisendraht bestehenden Netzes, wie es zur Darstellung mittelfeiner Siebe dient.

2. Eine gläserne Weingeistlampe mit übergreifendem, gut eingeriebenem Glasdeckel und messingener Dochthülse (Fig. 14).

In Städten, welche Gasbeleuchtung haben, kommen die Spirituslampen mehr und mehr ausser Gebrauch, indem man sie mit bestem Erfolge durch Gaslampen ersetzt. — Von den vielen in Vorschlag gekommenen Gaslampen empfiehlt sich am meisten die Bunsen'sche. Sie ist in einfachster Form dargestellt in Fig. 15. *ab* ist ein Fuss von Gusseisen von 7 Centimeter Durchmesser. In seinem Centrum

Fig. 16.

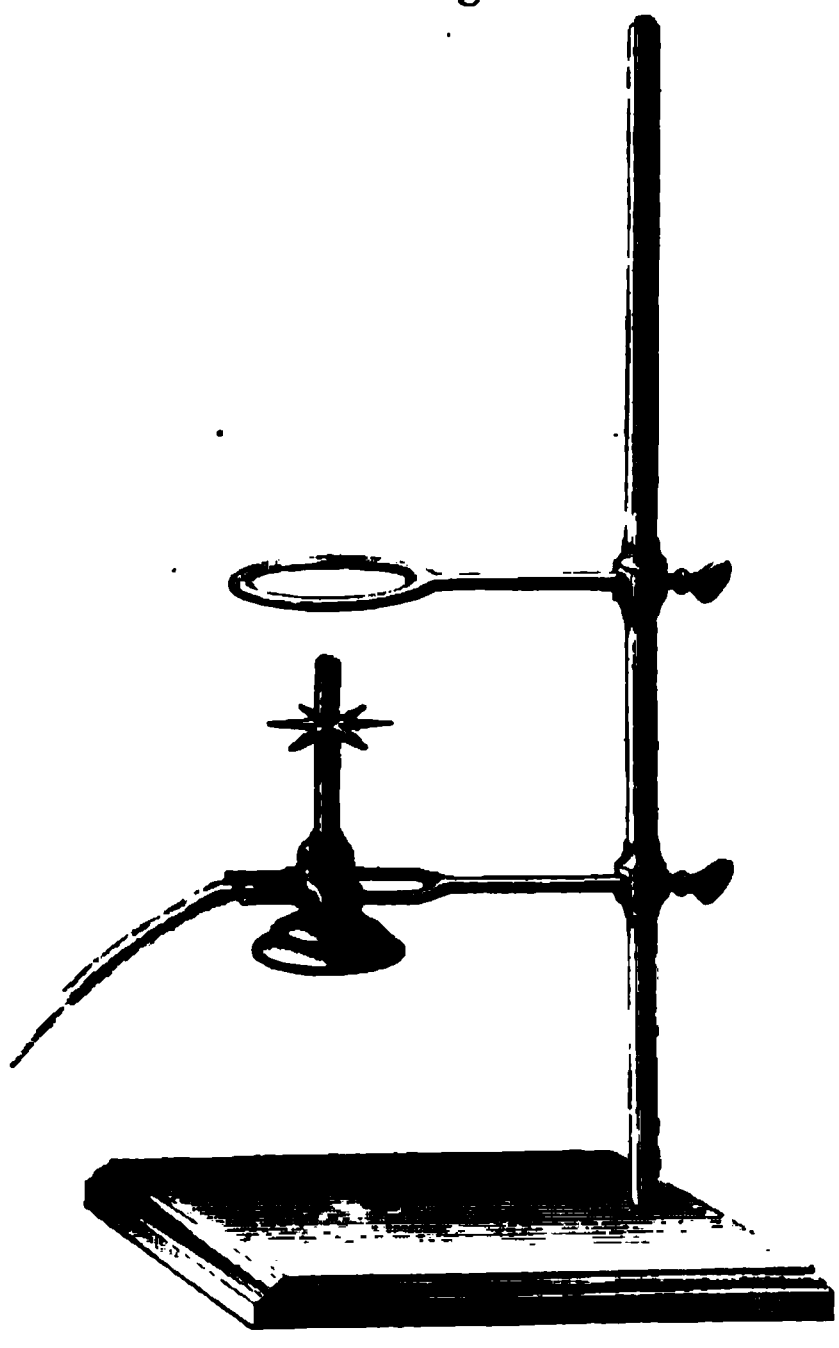
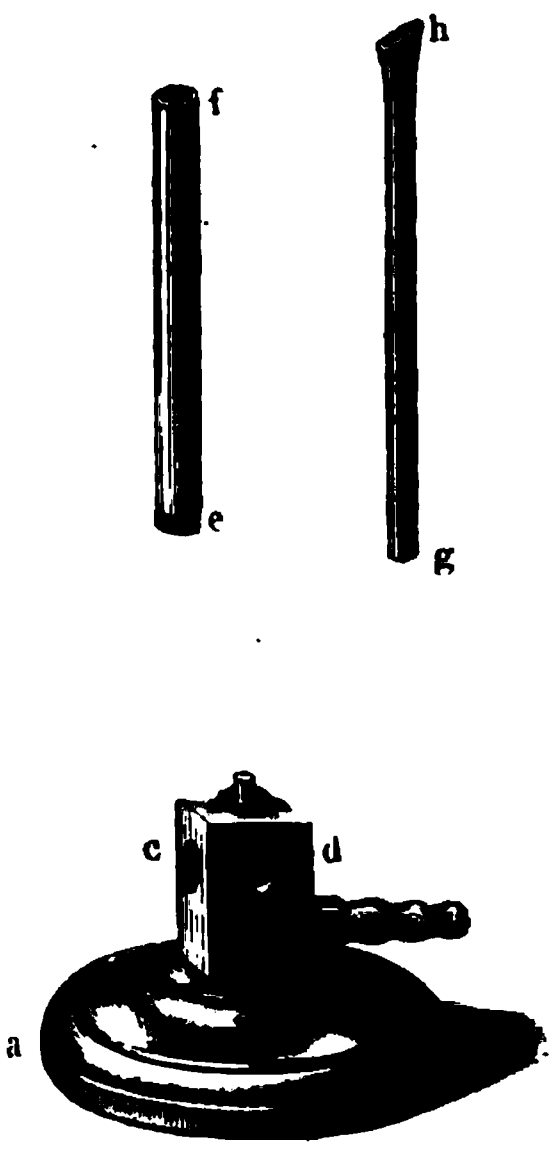


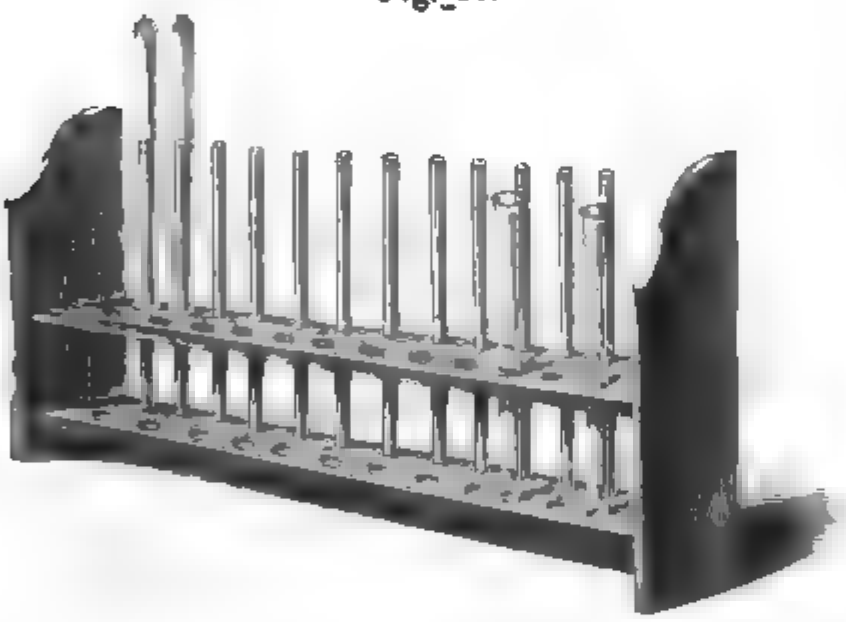
Fig. 15.



ist befestigt der viereckige, oben etwas schräg zulaufende, von Messing gefertigte Theil *c d*, dessen Seiten 25^{mm} hoch und 16^{mm} breit sind. Derselbe hat eine cylindrische Höhlung, deren Tiefe 12^{mm} und deren Durchmesser 10^{mm} beträgt. Jede Seite des viereckigen Körpers hat 4^{mm} vom oberen Rande eine runde, in die innere Höhlung führende Oeffnung von 8^{mm} Durchmesser. Auf der einen Seite befindet sich 1^{mm} unter der runden Oeffnung ein Röhrenansatz, welcher dazu bestimmt ist, den das Gas zuführenden Schlauch von vulkanisirtem Kautschuk aufzunehmen. Derselbe ist zu dem Ende wellig abgedreht, seine Bohrung hat 4^{mm} Durchmesser. Das durch diese Röhre eindringende Gas strömt aus einer in der Mitte der Höhlung des viereckigen Stückes befindliche, oben 4^{mm} dicke, unten dickere, 3^{mm} über den Rand des viereckigen Stückes emporragende Röhre aus, und zwar aus einem Spalte, der aus drei Radien eines Kreises gebildet erscheint, von denen je zwei einen Winkel von 120° mit einander bilden. Die Länge eines jeden Radius beträgt 1^{mm}, die Oeffnung des Spalts $^1/_3$^{mm}. — Im oberen Theil der Höhlung des viereckigen Stückes befindet sich ein Schraubengewinde, in dieses passt das Gewinde der 90^{mm} langen, an beiden Enden offenen Messingröhre *e f*, deren Durchmesser im Lichten 9^{mm} beträgt. Schraubt man diesen auf, so ist die Lampe fertig. Oeffnet man den Gashahn, so strömt das Gas aus dem dreifachen Spalte in die Röhre *e f*, es mischt sich in dieser mit der durch die runden Oeffnungen *c* eindringenden Luft, und entzündet man jetzt dies Gemenge bei *f*, so erhält man eine gerade aufwärts strebende, bläuliche, gänzlich russfreie Flamme, welche man ganz nach Belieben durch Oeffnen des Hahns reguliren kann; sie dient, wenn sie klein gemacht wird, statt der gewöhnlichen einfachen Weingeistlampe, während die rauschende und bis zu 2 Decimeter lange Flamme, welche man bei starkem Gasstrom erhält, die Berzelius'sche Weingeistlampe trefflich ersetzt. — Kolben etc., welche über der Gaslampe erhitzt werden sollen, stellt man am besten auf Drahtnetze. — Will man die Gaslampe zu Löthrohrversuchen benutzen, so lässt man die oben platt zulaufende und in einem Winkel von 68° zur Axe abgeschnittene Röhre *g h* in die Röhre *e f* fallen. Hierdurch werden die Luftöffnungen im viereckigen Theil geschlossen, und es strömt nun aus dem 1 Centimeter langen und $1^1/_2$ bis 2^{mm} breiten Spalt, welchen die eingesenkte Röhre oben hat, reines mit leuchtender Flamme brennendes Gas aus. — Fig. 16 (a. vor. S.) zeigt die Gaslampe eingeschoben in die Gabel eines eisernen Gestells. Sie ist so vor- und rück-, auf- und abwärts schiebbar. Der an derselben Säule befindliche Ring dient zum Tragen der zu erhitzenden Gegenstände. — Die sechs einen Kranz um die Röhre der Lampe bildenden Radien dienen zum Tragen eines Porzellantellers, der bei quantitativen Analysen Verwendung findet.

3. Ein Löthrohr (vergl. §. 13).
4. Ein Platintiegel. Man wähle einen, der etwa $^1/_2$ Loth Wasser fasst, dessen Deckel die Form eines flachen Schälchens hat und der im Verhältniss zur Breite nicht zu tief ist.
5. Platinblech. Man nimmt es nicht zu dünn, möglichst glatt und blank, von etwa 40^{mm} Länge und 25^{mm} Breite.
6. Platindraht (vergl. S. 21). Mit 3 oder 4 Drähten hat man hinlänglich genug. Sie werden zweckmässig in einem Glase mit Wasser aufbewahrt. Man hat sie alsdann immer rein, da die meisten Perlen bei längerer Berührung mit dem Wasser aufweichen und sich lösen.
7. Ein Gestell mit 12 Probecylindern. Diese seien 16 bis 18 Centimeter lang und 1 bis zwei Centimeter weit. Alle müssen aus dünnem weissen Glase gefertigt und so gut abgekühlt sein, dass sie nicht springen, wenn siedendes Wasser hineingegossen wird. Sie müssen ferner einen etwas umgebogenen, ganz runden Rand und keine Schnauze haben, da solche Ausgüsse gar keinen Nutzen gewähren und ein festes Zustopfen, sowie gründliches Schütteln sehr erschweren. — Eine zweckmässige Form des Gestells zeigt Fig. 17. Die Zapfen der oberen Etage tragen die ausgespülten Röhrchen. Diese können so gut abtropfen und man hat sie immer hübsch trocken.

Fig. 17.



8. Einige Bechergläser und kleinere Kolben, ziemlich dünn im Glas und gut abgekühlt.
9. Einige Porzellanschälchen und verschiedene kleine Porzellantiegel. Die aus der königlichen Porzellanfabrik in Berlin lassen, was geeignete Form und Dauerhaftigkeit anbetrifft, nichts zu wünschen übrig.
10. Einige Glastrichter von verschiedener Grösse. Sie müssen in einem Winkel von 60° geneigt sein und nicht allmählich in die Röhre verlaufen, sondern in einem bestimmten Winkel in dieselbe übergehen.
11. Eine Spritzflasche (siehe oben §. 6). Sie halte etwa 300 bis 400 Cubikcentimeter.
12. Einige Glasstäbchen und verschiedene Glasröhren. Letztere

werden über der Berzelius'schen Lampe oder über der Gaslampe gebogen, ausgezogen u. s. w., erstere an den Enden vor dem Löthrohre rund geschmolzen.

13. Eine Auswahl Uhrgläser.
14. Eine kleine Reibschale von Achat.
15. Eine 4 bis 5 Zoll lange Pincette von Stahl oder Messing.
16. Ein hölzernes Filtrirgestell (§. 5).
17. Ein Dreifuss von dünnem Eisen zum Aufsetzen der Schale etc., welche man über der kleinen Weingeist- oder Gaslampe erhitzen will.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 15.

Bei Zerlegung und Vereinigung von Körpern können, wie bekannt, mannigfache Erscheinungen eintreten. Bald ändert eine Flüssigkeit ihre Farbe, bald entsteht ein Niederschlag, bald ein Aufbrausen, bald eine Verpuffung u. s. w. — Sind nun solche Erscheinungen sehr auffallend und begleiten sie nur das Aufeinanderwirken zweier bestimmter Körper, so ist es klar, dass man durch den einen dieser Körper immer die Gegenwart des anderen darthun kann. Wenn man z. B. weiss, dass beim Zusammenkommen von Baryt mit Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von ganz bestimmten Eigenschaften entsteht, so ist es begreiflich, dass, wenn man durch Zusatz von Baryt zu irgend einer Flüssigkeit einen Niederschlag von demselben Verhalten bekommt, der Schluss nahe liegt, diese Flüssigkeit enthalte Schwefelsäure.

Die Körper nun, welche die Gegenwart anderer durch irgend auffallende Erscheinungen anzeigen, nennt man, in Betracht ihrer wechselseitigen Einwirkung, gegenwirkende Mittel, Reagentien.

Je nach dem Zwecke, den man durch die Anwendung der Reagentien erreicht, unterscheidet man allgemeine und besondere Reagentien. Unter den ersteren versteht man diejenigen, welche dazu dienen, die Classe oder Gruppe auszumitteln, zu welcher der zu untersuchende Körper zu rechnen ist, besondere aber nennt man solche, welche uns auf einzelne bestimmte Körper hinweisen. Dass die Grenze zwischen diesen beiden Abtheilungen durchaus nicht scharf gezogen werden kann,

und dass ein und derselbe Körper öfters sowohl als allgemeines wie als besonderes Reagens in Anwendung kommt, thut dieser Eintheilung keinen wesentlichen Eintrag, sie soll ja nur darauf hinführen, dass wir uns über die Absicht, in welcher wir mit einem Reagens operiren, ob also eine Gruppe oder ein einzelner Körper charakterisirt werden soll, jedesmal deutliche Rechenschaft geben.

Während nun der Werth der allgemeinen Reagentien namentlich dadurch bedingt ist, dass sie Körpergruppen scharf charakterisiren und dass sie häufig auch die vollständige Trennung der zu einer Gruppe gehörenden Körper von denen ermöglichen, welche Glieder einer anderen Gruppe sind, hat man bei den besonderen Reagentien darauf zu achten, ob sie charakteristisch und ob sie empfindlich sind. Charakteristisch ist ein Reagens, wenn die Veränderung, die es bei Gegenwart des Körpers, zu dessen Entdeckung es dienen soll, hervorbringt, so ausgezeichnet ist, dass sie keinen Fehlschluss zulässt. Eisen ist also ein charakteristisches Reagens für Kupfer, Zinnchlorür für Quecksilber, weil die dadurch hervorgebrachten Erscheinungen, die Ausscheidung des metallischen Kupfers und der Quecksilberkügelchen, keine Verwechselung möglich machen. Empfindlich ist ein Reagens, wenn seine Wirkung noch deutlich ist, auch wenn nur eine höchst geringe Menge des zu ermittelnden Körpers zugegen ist, z. B. Stärkemehl auf Jod.

Sehr viele Reagentien sind zugleich charakteristisch und empfindlich, z. B. Chlorgold auf Zinnoxydul, Ferrocyankalium auf Eisenoxyd und Kupferoxyd u. s. w.

Dass die Reagentien, wenn ihre Aussagen zuverlässig sein sollen, in der Regel unbedingt chemisch rein sein müssen, das heisst, dass ausser den Bestandtheilen, welche wir als ihre wesentlichen kennen, keine uns unbekannten Körper darin enthalten sein dürfen, bedarf kaum der Erwähnung. Es geht daraus die Regel hervor, dass man ein Reagens, sei es, dass man es selbst dargestellt, sei es, dass man es käuflich bezogen habe, einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen muss, bevor man sich seiner zur Untersuchung bedient. So leicht nun auch die Nothwendigkeit der Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit eingesehen wird, so häufig wird dieselbe zum grossen Nachtheil der Resultate unterlassen. Wie oft wird z. B. Thonerde gefunden, weil die Kali- oder Natronlauge solche enthält, Eisen, weil der Salmiak eisenhaltig ist u. s. w. — Dass bei der nachfolgenden Anleitung zur Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit nur auf die Stoffe Rücksicht genommen werden konnte, mit welchen sie in Folge ihrer Bereitungsart leicht verunreinigt sind, nicht aber auf ganz zufällige, versteht sich von selbst.

Das Verfehlen des gehörigen Maasses, der richtigen Quantität beim Zusatz eines Reagens zu einem zu prüfenden Körper ist eine der gewöhnlichsten Fehlerquellen bei qualitativen Analysen. Ausdrücke, wie ein Zusatz im Ueberschuss, Uebersättigen u. a. m., verleiten den Anfänger oft zu der Meinung, man könne von dem Reagens gar nicht zu viel zu-

setzen, und damit sie nur keine zu geringe Menge nehmen, giessen Manche um einige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit zu übersättigen, ein Proberöhrchen voll Säure zu, während doch jeder Tropfen der Säure, welcher zugesetzt wird, nachdem einmal der Neutralitätspunkt erreicht ist, schon als ein Säureüberschuss angesehen werden muss. Ebenso wie nun ein zu reichlicher, so muss auch ein zu geringer Zusatz vermieden werden, indem bei unzureichender Menge eines Reagens oft ganz andere Erscheinungen eintreten, als bei einem Ueberschuss desselben. So wird z. B. Quecksilberchlorid von wenig Schwefelwasserstoff weiss, von überschüssigem aber schwarz gefällt. Als Erfahrungssatz jedoch kann aufgestellt werden, dass sich Anfänger ihre Arbeiten gewöhnlich dadurch erschweren und unsicher machen, dass sie zu reichliche Mengen von den Reagentien zusetzen. Der Grund, warum dadurch die Untersuchung an Sicherheit verliert, liegt am Tage, wenn man sich erinnert, dass die durch Reagentien bewirkten Veränderungen alle nur bis zu einer gewissen Grenze bemerkbar sind, dass sie also um so weniger ins Auge fallen, um so leichter übersehen werden, je mehr man sich dieser Grenze durch Verdünnung der Flüssigkeit nähert.

In Betreff der Vermeidung dieser besprochenen Fehlerquelle lassen sich durchaus keine bestimmten Gesetze aufstellen, wohl aber ein allgemeines, und dieses reicht auch hin, in allen, wenigstens in den meisten Fällen stets das richtige Maass zu treffen. Es besteht einfach darin, dass man jedesmal vor dem Zusatz eines Reagens klar überdenkt, in welcher Absicht man es anwendet, welche Erscheinung man dadurch hervorrufen will.

Je nachdem man den zum Einwirken der Reagentien nothwendigen flüssigen Zustand durch Hitze oder durch nasse Lösungsmittel herstellt, unterscheidet man Reagentien auf trocknem und Reagentien auf nassem Wege. Der Uebersicht wegen bringen wir diese Hauptgruppen in folgende Unterabtheilungen:

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.
II. Säuren (und Haloide).
  a. Sauerstoffsäuren.
  b. Wasserstoffsäuren und Haloide.
  c. Sulfosäuren.
III. Basen (und Metalle).
  a. Sauerstoffbasen.
  b. Sulfobasen.
IV. Salze.
  a. Der Alkalien.
  b. Der alkalischen Erden.
  c. Der Oxyde der Schwermetalle.
V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

B. Reagentien auf trocknem Wege.
I. Aufschliessungs- und Schmelzmittel.
II. Löthrohrreagentien.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass sie mit den Substanzen, welche sie lösen, eigentliche chemische Verbindungen nicht eingehen. Sie lösen daher bis zu einer gewissen Grenze, dem Sättigungspunkt, beliebige Mengen, — der Sättigunspunkt ist abhängig von der Temperatur, — die wesentlichen Eigenschaften der gelösten Substanzen (Geschmack, Reaction, Farbe, Wirkung etc.) werden durch das Lösungsmittel nicht vernichtet (vergl. §. 2).

§. 16.

1. Wasser (H O).

Bereitung. Man destillirt Brunnenwasser aus einer kupfernen Blase mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn (weniger gut aus einer Glasretorte) und lässt ein Viertheil desselben zurück. Soll das destillirte Wasser völlig frei von Kohlensäure und kohlensaurem Ammon sein, so verwirft man die zuerst übergehenden Portionen. — In grösseren chemischen und in den meisten pharmaceutischen Laboratorien liefern die zum Trocknen, Erhitzen, Kochen etc. dienenden Dampfapparate das destillirte Wasser. — Im Freien aufgefangenes Regenwasser kann das destillirte Wasser in vielen Fällen ersetzen.

Prüfung. Es muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, darf, in einem Platingefässe verdampft, nicht den mindesten Rückstand lassen. Schwefelammonium darf es nicht verändern (Kupfer, Blei, Eisen), basisch essigsaures Bleioxyd nicht trüben (Kohlensäure, kohlensaures Ammon). Es darf ferner, auch bei längerer Einwirkung, nicht getrübt werden durch oxalsaures Ammon (Kalk), Chlorbaryum (schwefelsaure Salze) und salpetersaures Silberoxyd (Chlormetalle).

Anwendung. Das Wasser [1]) dient uns als einfaches Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern. Es befindet sich am besten

---

[1]) Da wir uns bei chemischen Untersuchungen nur des destillirten Wassers bedienen können, so sei hiermit erklärt, dass in dem ganzen Buche unter Wasser stets destillirtes Wasser zu verstehen ist.

in der Spritzflasche (Fig. 3 auf Seite 12) damit man es jeden Augenblick je nach Bedarf in dickerem oder dünnerem Strahl zur Hand hat. — Specielle Anwendung findet das Wasser zur Zerlegung einiger neutraler Metallsalze in saure lösliche und basische unlösliche Verbindungen, insbesondere der Wismuthsalze und des Chlorantimons.

§. 17.

2. Alkohol ($C_4 H_6 O_2 = Ae O, H O$).

Bereitung. Man braucht bei Analysen erstens einen Weingeist von 0,83 bis 0,84 specif. Gew. gleich 91 bis 88 Volumprocenten, den Spiritus Vini rectificatissimus der Apotheken, und zweitens absoluten Alkohol. Den letzteren stellt man am bequemsten dar, indem man in einem Destillirgefässe 1 Thl. geschmolzenes Chlorcalcium mit 2 Thln. käuflichem Spiritus von etwa 90 Volumprocenten 2 bis 3 Tage lang bis zu erfolgter Auflösung digerirt, dann langsam und fractionirt destillirt. So lange das Destillat ein geringeres specif. Gewicht als 0,810 (entsprechend 96,5 Volumprocent) zeigt, kann es als absoluter Alkohol gelten; die späteren Portionen werden gesondert aufgefangen.

Prüfung. Er muss sich vollständig verflüchtigen, darf, zwischen den Händen gerieben, keinen Fuselölgeruch hinterlassen und feuchtes Lackmuspapier nicht röthen. Angezündet muss er mit schwach bläulicher, wenig sichtbarer Flamme verbrennen.

Anwendung. Der Alkohol dient: a) zur Trennung darin löslicher Körper von solchen, welche sich darin nicht lösen, z. B. des Chlorstrontiums von Chlorbaryum, — b) zur Ausfällung mancher Körper, welche in wässerigem Weingeist unlöslich sind, aus ihrer Lösung in Wasser, z. B. des Gypses, des äpfelsauren Kalkes, — c) zur Erzeugung von Aetherarten, z. B. des durch seinen Geruch charakterisirten Essigäthers, — d) zur Reduction einiger Hyperoxyde und Metallsäuren, meist unter Mitwirkung von Säure, so des Bleihyperoxydes, der Chromsäure etc., — e) zur Erkennung einiger Substanzen, welche die Flamme darüber angezündeten Weingeistes eigenthümlich färben, namentlich der Borsäure, des Strontians, des Kalis, Natrons und Lithions.

§. 18.

3. Aether ($C_4 H_5 O$),
4. Chloroform ($C_2 H Cl_3$),
5. Schwefelkohlenstoff ($C S_2$).

Diese Lösungsmittel finden bei der qualitativen Analyse unorganischer Körper eine beschränkte Anwendung; sie werden nämlich nur zur

Erkennung und Abscheidung von Brom und Jod benutzt. Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind in dieser Beziehung dem Aether vorzuziehen.

Diese Präparate werden weit besser im Grossen als im Kleinen dargestellt und daher am besten käuflich bezogen.

Prüfung. Der Aether muss ein specif. Gewicht von 0,725 haben und 9 Thle. Wasser zur Lösung erfordern. Die Lösung darf Reagenspapiere nicht verändern. Auf einem Uhrglase muss der Aether schon bei gewönlicher Temperatur schnell und vollständig verdunsten. — Das Chloroform muss wasserhell und von 1,49 specif. Gewicht sein. Es soll nicht sauer reagiren und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht trüben. Mit 2 Vol. Wasser geschüttelt, darf sein Volum sich nicht merklich verringern. Auf einem Uhrglase muss es sich leicht und vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen. — Der Schwefelkohlenstoff sei farblos, ohne Wirkung auf kohlensaures Bleioxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig flüchtig.

II. Säuren und Haloide.

§. 19.

Die Säuren, wenigstens die von ausgesprochenerem Charakter, sind in Wasser löslich. Die Lösungen schmecken sauer und röthen Lackmus. Die Säuren zerfallen in Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren und Wasserstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren, in der Regel aus der Verbindung eines nichtmetallischen Elementes mit Sauerstoff hervorgehend, vereinigen sich mit Wasser in festen Verhältnissen zu Säurehydraten. Diese letzteren sind es, mit denen man meistens zu thun hat, sie sind in den wässerigen Lösungen der Säuren enthalten, sie bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der freien Säure, weil das Hinzutreten des Wassers die sauren Eigenschaften nicht aufhebt. Wirken sie auf Metalloxyde, so tritt das Oxyd an die Stelle des Hydratwassers und es entsteht ein Sauerstoffsalz: ($HO, SO_3 + KO = KO, SO_3 + HO$). Gehen solche Salze aus der Vereinigung der Säure mit einer starken Base hervor, so reagiren die Salze (vorausgesetzt, dass auch die Säure eine starke war) neutral, — war dagegen die Base eine schwächere, z. B. das Oxyd eines Schwermetalls, so reagiren sie in der Regel sauer, heissen aber nichtsdestoweniger dann neutrale Salze, wenn der Sauerstoff der Base zu dem Sauerstoff der Säure in demselben Verhältnisse steht, welches man bei erkennbar neutralen Salzen derselben Säure beobachtet, d. h. wenn es der Sättigungscapacität der Säure entspricht. Das schwefelsaure Kali (KO, SO_3) reagirt neutral, der Kupfervitriol (CuO, SO_3) sauer; letzterer heisst aber

doch neutrales schwefelsaures Kupferoxyd, weil der Sauerstoff des Kupferoxyds zu dem der Schwefelsäure in dem Verhältnisse 1 : 3 steht, d. h. in demselben, in welchem auch der Sauerstoff des Kalis zu dem der Schwefelsäure in dem erkennbar neutralen schwefelsauren Kali steht.

Die Wasserstoffsäuren gehen aus der Vereinigung der Salzbildner mit Wasserstoff hervor. Die meisten zeigen den Charakter der Säuren in hervortretendem Grade. Sie neutralisiren Sauerstoffbasen; hierbei entstehen Haloidsalze und Wasser: HCl und $NaO = NaCl$ und HO. — $3\,HCl$ und $Fe_2O_3 = Fe_2Cl_3$ und $3\,HO$. Die Haloidsalze, welche aus dem Einwirken starker Wasserstoffsäuren auf starke Basen hervorgehen, reagiren neutral, während die Lösungen derer sauer reagiren, welche aus der Einwirkung starker Wasserstoffsäuren auf schwache Basen (Oxyde der Schwermetalle) hervorgegangen sind.

Die Sulfosäuren gehen häufiger aus der Vereinigung metallischer als nichtmetallischer Elemente mit Schwefel hervor; sie vereinigen sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen: $HS + KS = KS, HS$, — $SbS_5 + 3\,NaS = 3\,NaS, SbS_5$. Da die Sulfosäuren schwache Säuren sind, reagiren die löslichen Sulfosalze alle alkalisch.

a. Sauerstoffsäuren.

§. 20.

1. Schwefelsäure (HO, SO_3).

Man gebraucht

a. Concentrirte käufliche, sogenannte englische Schwefelsäure,

b. Concentrirte reine Schwefelsäure.

Man stellt dieselbe folgendermaassen dar. Man erhitzt englische Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf etwa 110° C. und fügt unter Umrühren kleine Portionen trockner Oxalsäure (Löwe), oder trocknen schwefelsauren Ammons (Pelouze) zu, bis eine abgekühlte Probe, mit Eisenvitriollösung übergossen, sich nicht mehr röthet, bis also Untersalpetersäure und Salpetersäure vollständig entfernt sind, — fügt dann (im Freien) in kleinen Portionen reines und trocknes Chlornatrium (etwa $^1/_2$ Proc.) unter häufigem Umrühren hinzu und erhitzt, bis alle Chlorwasserstoffsäure entwichen ist. Mit den Dämpfen derselben entweicht alles in der Schwefelsäure vorhanden gewesene Arsen (Löwe, A. Buchner). Die so gereinigte Säure ist zu fast allen Verwendungen brauchbar; soll dieselbe auch frei sein von nichtflüchtigen Substanzen, so destillirt man sie aus einer beschlagenen, direct über Kohlen zu erhitzenden, nicht tubulirten Retorte, welche man auf einen umgekehrten Tiegeldeckel stellt. Hierdurch wird veranlasst, dass der unterste Theil derselben, an welchem sich das schwefelsaure Bleioxyd etc. ablagert, weniger stark erhitzt wird als die Seitenwände, wodurch das lästige und gefährliche Stossen

vermieden wird (vergl. Graham-Otto II. 1. p. 275). Der Hals der Retorte muss so weit in die Vorlage reichen, dass die abdestillirende Säure direct in den Bauch tröpfelt. Abkühlung der Vorlage durch Wasser ist unnöthig und gefährlich. Um die directe Berührung des Kolbens mit dem heissen Retortenhalse zu verhindern, umkleidet man diesen an der betreffenden Stelle mit etwas langfaserigem Asbest.

c. Verdünnte Schwefelsäure. Dieselbe wird bereitet, indem man zu 5 Thln. Wasser, welches sich in einer Blei- oder Porzellanschale befindet, allmählich und unter Umrühren 1 Thl. englische Schwefelsäure setzt. Man lässt die durch ausgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd getrübte Flüssigkeit sich klären und giesst sie zuletzt von dem Niederschlage ab.

Prüfung. Chemisch reine Schwefelsäure muss farblos sein, sie darf, in einem Proberöhrchen mit farbloser Eisenvitriollösung übergossen, sich an der Berührungsschicht nicht roth färben (Salpetersäure, Untersalpetersäure), — darf, mit 20 Thln. Wasser verdünnt, mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung nicht bläuen (Untersalpetersäure), — muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Röhre keinen Anflug von Arsen giebt, — muss, in einem Platingefässe erhitzt, sich vollständig verflüchtigen und, mit 4 bis 5 Thln. Weingeist vermischt, vollkommen klar bleiben (Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk). — Einen geringen Bleigehalt entdeckt man übrigens am leichtesten, indem man auf die — in einem Proberöhrchen befindliche — Schwefelsäure etwas Salzsäure giesst. Entsteht an der Berührungsstelle eine Trübung (Chlorblei), so ist Blei vorhanden (Löwenthal).

Anwendung. Da die Schwefelsäure zu den meisten Basen grössere Verwandtschaft hat, als beinahe alle übrigen Säuren, so bedient man sich ihrer besonders zum Freimachen und Austreiben anderer Säuren, namentlich der Phosphorsäure, Borsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. — Die Schwefelsäure dient ferner zum Freimachen des Jods in den Jodmetallen. Sie oxydirt dabei die Metalle auf Kosten ihres eigenen Sauerstoffs und geht in schweflige Säure über. — Auf die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser gründet sich die Zersetzung mehrerer Körper, welche ohne Wasser nicht bestehen können (z. B. die der Oxalsäure), wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen. Die freiwerdenden Zersetzungsproducte lassen alsdann auf den zersetzten Körper schliessen. — Die Schwefelsäure ist ausserdem zur Entwickelung mehrerer Gase, besonders des Wasserstoffgases und Schwefelwasserstoffs, in häufigem Gebrauch. — Zur Entdeckung und Fällung des Baryts, Strontians und Bleies findet sie endlich specielle Anwendung. Welche Art Schwefelsäure, ob reine, gereinigte oder gewöhnliche käufliche, ob concentrirte oder verdünnte anzuwenden ist, lehrt die Betrachtung der Umstände in jedem einzelnen Falle; es wird übrigens in der Regel unten mitgetheilt werden.

§. 21.

2. Salpetersäure (HO, NO_5).

Bereitung. a. Man erhitzt in einer Glasretorte käufliche, möglichst chlorfreie Salpetersäure von mindestens 1,31 specifischem Gewicht (bei schwächerer Säure ist das Verfahren nicht anwendbar) unter Zusatz von etwas salpetersaurem Kali zum Sieden, fängt das Destillat in einer abzukühlenden Vorlage auf und prüft von Zeit zu Zeit, ob es salpetersaure Silberoxydlösung noch fällt oder trübt. Sobald dies nicht mehr der Fall, wechselt man die Vorlage und destillirt, bis in der Retorte sich nur noch ein kleiner Rest befindet. Das Destillat verdünnt man bis zu einem specif. Gewichte von 1,2.

b. Man verdünnt rohe käufliche Salpetersäure von etwa 1,38 specif. Gewicht mit $^2/_5$ ihres Gewichtes Wasser, fügt so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht, lässt absitzen, giesst die vollkommen klare Säure in eine Retorte oder einen Kolben mit eingeschliffenem Helm, bringt etwas chlorfreien Salpeter hinzu und destillirt, unter guter Abkühlung der Dämpfe, bis auf einen kleinen Rest über. Das Destillat verdünnt man alsdann, wenn nöthig, wie in a. angegeben.

Prüfung. Die Salpetersäure muss farblos sein und darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand lassen. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt dürfen sie nicht trüben. Vor dem Zusatz dieser Reagentien ist die Säure stark mit Wasser zu verdünnen, widrigenfalls sich salpetersaure Salze niederschlagen.

Anwendung. Die Salpetersäure dient erstlich als chemisches Lösungsmittel für Metalle, Oxyde, Schwefelverbindungen, Sauerstoffsalze u. s. w. Ihre Wirkung beruht bei den Metallen und Schwefelmetallen auf Oxydation dieser Körper auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Säure und auf nachheriger Auflösung der gebildeten Oxyde zu salpetersauren Salzen. Die meisten Oxyde werden von Salpetersäure geradezu als salpetersaure Salze gelöst, ebenso die meisten in Wasser unlöslichen Salze mit schwächeren Säuren, indem bei den letzteren die Salpetersäure die schwächere Säure austreibt. — Salze mit löslichen, nicht flüchtigen Säuren, z. B. phosphorsauren Kalk, löst sie ebenfalls, es entsteht salpetersaurer und saurer phosphorsaurer Kalk. — Die Salpetersäure dient ferner als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, des Zinns in Zinnoxyd etc.

§. 22.

3. Essigsäure ($HO, C_4H_3O_3 = HO, \bar{A}$).

[illegible] man zu der qualitativen Analyse niemals eine sehr starke Es- [illegible] genügt die unter dem Namen *Acetum concentratum*

im Handel vorkommende Säure, welche ein specif. Gewicht von 1,04 hat und 25 Proc. wasserfreie Essigsäure enthält.

Prüfung. Die Säure darf beim Verdampfen keinen Rückstand lassen und — nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron — nicht brenzlich riechen. — Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytlösung dürfen die verdünnte Säure nicht färben oder trüben, ebensowenig Schwefelammonium nach Neutralisation der Säure durch Ammon. Indigolösung darf beim Erhitzen mit der Säure nicht entfärbt werden.

Erweist sich die Säure nicht als rein, so rectificirt man sie in einer Glasretorte unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron, enthielt sie schweflige Säure (wird sie durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt), nach vorhergegangener Digestion mit etwas braunem Bleisuperoxyd oder fein gepulvertem Braunstein. Man destillirt nicht völlig zur Trockne.

Anwendung. Die Anwendung der Essigsäure bei der qualitativen Analyse gründet sich meistens darauf, dass sie ein ungleiches Lösungsvermögen für verschiedene Substanzen hat. So wird sie z. B. zur Unterscheidung des oxalsauren Kalks vom phosphorsauren angewendet. — Die Essigsäure dient ferner zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen.

§. 23.

4. Weinsteinsäure ($2HO, C_8H_4O_{10}, = 2H\bar{O}, \bar{T}$).

Die Weinsteinsäure kommt hinlänglich rein im Handel vor. Sie wird am besten als Pulver vorräthig gehalten, da ihre Lösung sich bei längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung zersetzt. Zum Gebrauch löst man sie in wenig Wasser durch Erwärmen auf.

Anwendung. Wird Weinsteinsäure einer Lösung von Eisenoxyd, Manganoxydul, Thonerde und verschiedenen anderen Metalloxyden zugesetzt und alsdann ein Alkali hinzugefügt, so werden die sonst fällbaren Oxyde nicht niedergeschlagen, weil sich durch Alkalien unzerlegbare weinsaure Doppelsalze gebildet haben.

Es kann daher die Weinsteinsäure zur Trennung der genannten Metalle von Körpern, deren Fällung sie nicht verhindert, benutzt werden. — Die Weinsteinsäure bildet mit Kali, nicht aber mit Natron, ein schwer lösliches saures Salz. Sie ist daher ein vortreffliches Mittel, das Kali vom Natron zu unterscheiden. Besser noch als die freie Säure wendet man zu letzterem Zwecke das saure weinsteinsaure Natron an. Man bereitet dasselbe, indem man von zwei gleichen Theilen Weinsteinsäure den einen, nachdem man ihn in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann den anderen zufügt und die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdampft. Beim Gebrauch löst man 1 Thl. des Salzes in etwa 10 Thln. Wasser.

b. Wasserstoffsäuren und Haloide.

§. 24.

1. Chlorwasserstoffsäure (Cl H).

Bereitung. Man übergiesst in einer Retorte 4 Thle. Kochsalz mit einer erkalteten Mischung von 7 Thln. englischer Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, richtet den Hals der Retorte etwas in die Höhe, erwärmt sie im Sandbade, so lange noch Gas übergeht, und leitet das sich entwickelnde mittelst einer zweischenkeligen Röhre in einen beständig abzukühlenden Kolben, welcher 6 Thle. Wasser enthält. Die Röhre lässt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, nur etwa eine Linie in das vorgeschlagene Wasser tauchen. Nach beendigter Operation prüft man das specifische Gewicht der erhaltenen Säure und verdünnt sie mit Wasser, bis sie 1,11 bis 1,12 wiegt. Soll die Säure sicher absolut rein und frei von jeder Spur von Arsen und Chlor sein, so reinigt man die zu verwendende Schwefelsäure zuerst von Arsen und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nach §. 20. — Auch aus roher Salzsäure des Handels lässt sich reine Säure billig erhalten. Man verdünnt dieselbe zu dem Ende bis auf ein specifisches Gewicht von 1,12 und destillirt sie dann unter Zusatz von etwas Chlornatrium. — Enthält die rohe Säure Chlor, so vernichtet man dies durch vorsichtigen Zusatz von wässeriger schwefliger Säure, enthält sie dagegen schweflige Säure, so vernichtet man diese durch vorsichtigen Zusatz von etwas Chlorwasser, ehe man die Salzsäure rectificirt.

Prüfung. Die Salzsäure muss farblos sein und beim Verdampfen keinen Rückstand lassen. Sie darf Jodkaliumkleister nicht bläuen (Chlor) und eine durch Jodstärke schwach blaue Flüssigkeit nicht entfärben (schweflige Säure). Chlorbaryum darf in der stark verdünnten Säure keinen Niederschlag geben (Schwefelsäure). Schwefelwasserstoff muss sie unverändert lassen. Schwefelcyankalium darf die verdünnte Säure nicht röthen.

Anwendung. Die Salzsäure dient uns als Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern; — viele Metalle und Schwefelmetalle löst sie unter Entbindung von Wasserstoff, beziehungsweise Schwefelwasserstoff, zu Chlormetallen; — Oxyde und Superoxyde löst sie als Chloride auf, indem im letzten Falle meistens Chlor frei wird; — Salze mit unlöslichen oder flüchtigen Säuren verwandelt sie ebenfalls in Chlormetalle unter Abscheidung der Säure, z. B. kohlensauren Kalk; — Salze mit nicht flüchtigen und löslichen Säuren löst sie scheinbar ohne Zersetzung, z. B. phosphorsauren Kalk. Bei Lösungen letzterer Art bildet sich ein Chlormetall und ein lösliches saures Salz der anderen Säure, z. B. bei dem phosphorsauren Kalk: Chlorcalcium und saurer phosphorsaurer Kalk.

Salzen solcher Säuren, welche keine löslichen sauren Salze mit den

betreffenden Basen bilden, entstehen Chlormetalle, während die abgeschiedenen Säuren frei in Lösung bleiben (borsaurer Kalk). — Die Salzsäure findet ausserdem specielle Anwendung zur Entdeckung und Abscheidung des Silberoxyds, Quecksilberoxyduls und Bleies (siehe unten), wie auch zur Erkennung des Ammoniaks an der auf der Entstehung von Salmiak in der Luft beruhenden Nebelbildung.

§. 25.

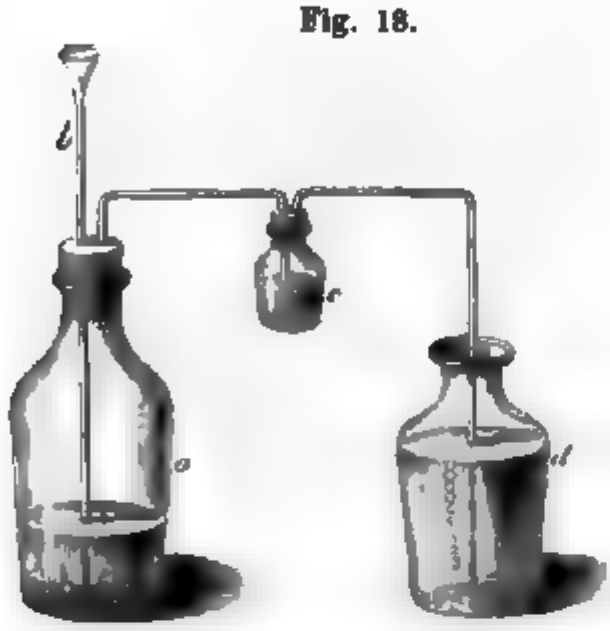
2. Chlor (Cl) und Chlorwasser.

Bereitung. Man vermischt 18 Thle. fein zerriebenes Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem gutem Braunstein und giesst auf das in einem Kolben befindliche Gemenge eine völlig erkaltete Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser. Nach dem Umschütteln beginnt sehr bald von selbst eine gleichmässige und anhaltende Entwickelung von Chlorgas. Sie kann, wenn sie abnimmt, durch gelindes Erhitzen sogleich wieder verstärkt werden. Diese Vorschrift von Wiggers kann ich bestens empfehlen. Das sich entwickelnde Gas leitet man erst durch einen etwas Wasser enthaltenden Kolben, sodann in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche bis zur Sättigung. Kommt es darauf an, ein ganz bromfreies Chlorwasser zu erhalten, so wechselt man, nachdem etwa die Hälfte des Chlorgases ausgetrieben ist, das Waschfläschchen und leitet das nun kommende Gas in eine besondere mit Wasser gefüllte Flasche. — Das Chlorwasser muss im Keller und gegen alles Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich ohne diese Vorsicht bald vollständig zersetzt, d. h. unter Sauerstoffentwickelung (von zersetztem Wasser herrührend) in verdünnte Salzsäure übergeht. Kleinere Vorräthe zum Gebrauche im Laboratorium hebt man am besten in einem Fläschchen auf, welches durch ein Futteral von Pappe vor dem Lichteinfluss bewahrt ist. — Chlorwasser, welches nicht mehr stark riecht, ist zu verwerfen.

Anwendung. Das Chlor hat sowohl zu Metallen als auch zu Wasserstoff grössere Verwandtschaft, als das Jod und Brom. Wir haben daher an dem Chlorwasser ein Mittel, das Jod und Brom aus ihren Verbindungen auszutreiben. — Das Chlor dient ausserdem zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd etc., sowie auch zur Zerstörung organischer Substanzen, indem es bei Gegenwart derselben vorhandenem Wasser seinen Wasserstoff entzieht, so dass der freiwerdende Sauerstoff sich mit den Pflanzenstoffen verbinden und eine Zersetzung derselben bewirken kann. Behufs dieser letzteren Anwendung entwickelt man am zweckmässigsten das Chlor erst in der Flüssigkeit, welche die organischen Substanzen enthält, indem man ihr Salzsäure zusetzt, sie zum Kochen erhitzt und alsdann chlorsaures Kali hinzufügt. Es entsteht Chlorkalium, Wasser, freies Chlor und zweifach chlorsaure chlorige Säure, welche dem Chlor ähnlich wirkt.

getragenen Menge abgewartet wird, bevor man neue Portionen zusetzt. Nachdem Alles eingetragen ist, setzt man den Tiegel wohl bedeckt stärkerer Hitze aus, so dass das Schwefeleisen mehr oder weniger schmilzt. Zur Entwickelung des Gases kann folgender Apparat (Fig. 18) dienen:

Fig. 18.



In der Flasche *a* übergiesst man das Schwefeleisen mit Wasser, setzt dann englische Schwefelsäure zu und schüttelt um. Das sich entwickelnde Gas wird in *c* gewaschen. — Nach dem Gebrauch giesst man die Eisenlösung vom unzersetzten Schwefeleisen ab, spült die Flasche wiederholt mit Wasser aus, füllt sie mit Wasser voll und hebt sie so auf. Versäumt man dies, so inkrustirt sich der Apparat bald mit herauskrystallisirendem Eisenvitriol, wodurch eine gehörige Entwickelung gehemmt wird.

Für grössere Laboratorien oder für diejenigen Chemiker, welche oft und viel mit Schwefelwasserstoff zu operiren haben, empfehle ich den von mir construirten Apparat von Blei, welchen ich seit mehreren Jahren in meinem Laboratorium mit dem besten Erfolge anwende [1]).

abcd und *efgh* sind zwei gleich grosse cylindrische Gefässe von Blei, mit reinem Blei gelöthet. (Bei meinem Apparat beträgt der Durchmesser 30, die Höhe 33 Cm.) *i* ist ein Siebboden von Blei, welcher 4 bis 5 Cm. vom wahren Boden entfernt ist und auf Bleifüssen ruht, die ihn sowohl an den Seiten als namentlich auch in der Mitte stützen. Die zahlreichen Löcher im Siebboden haben einen Durchmesser von $1^1/_2$ Millimeter. Bei *k* befindet sich die Oeffnung zum Einfüllen des Schwefeleisens. Sie hat bei meinem Apparat einen Durchmesser von 7 Cm. und wird dadurch verschlossen, dass auf den breit abgedrehten Rand eine gefettete Lederscheibe und auf diese der breite Rand des glatt abgedrehten Deckels mittelst dreier Flügelschrauben von Eisen oder Messing aufgepresst wird. *l* stellt die Oeffnung zum Ablassen der Eisenvitriollösung dar. Man erkennt aus der Zeichnung, dass dieselbe an einer etwas vertieften Stelle des Bodens *gh* angebracht ist. Die Oeffnung hat im Durchmesser 3 Cm. Sie wird dadurch geschlossen, dass auf ihren glatt abgedrehten breiten Bleirand ein glatt abgedrehter breiter und dicker Bleideckel mittelst einer Flügelschraube aufgepresst wird. Der Bügel, in welchem deren Mutter sitzt, ist beweglich und schlägt sich so herunter, dass derselbe von

[1]) Derselbe ist von Herrn Mechanicus Stumpf in Wiesbaden verfertigt und entspricht sowohl in Hinsicht auf vortreffliche Arbeit wie auf mässigen Preis allen billigen Anforderungen.

Fig. 20.

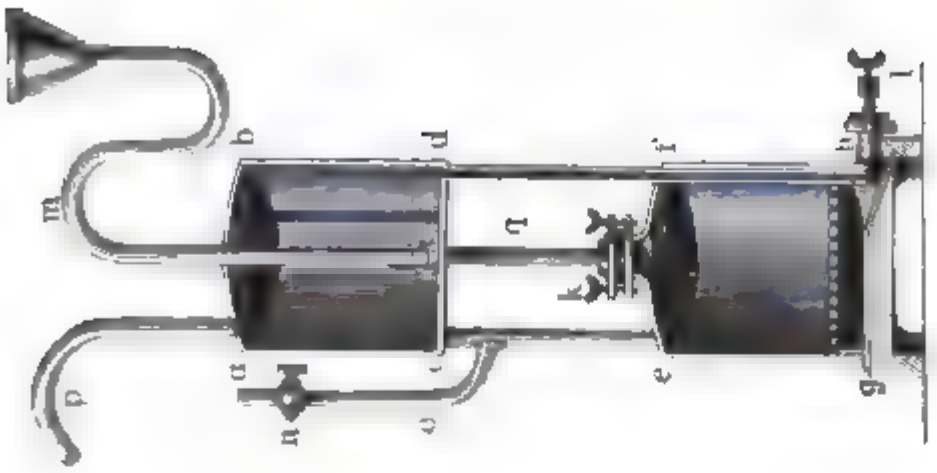
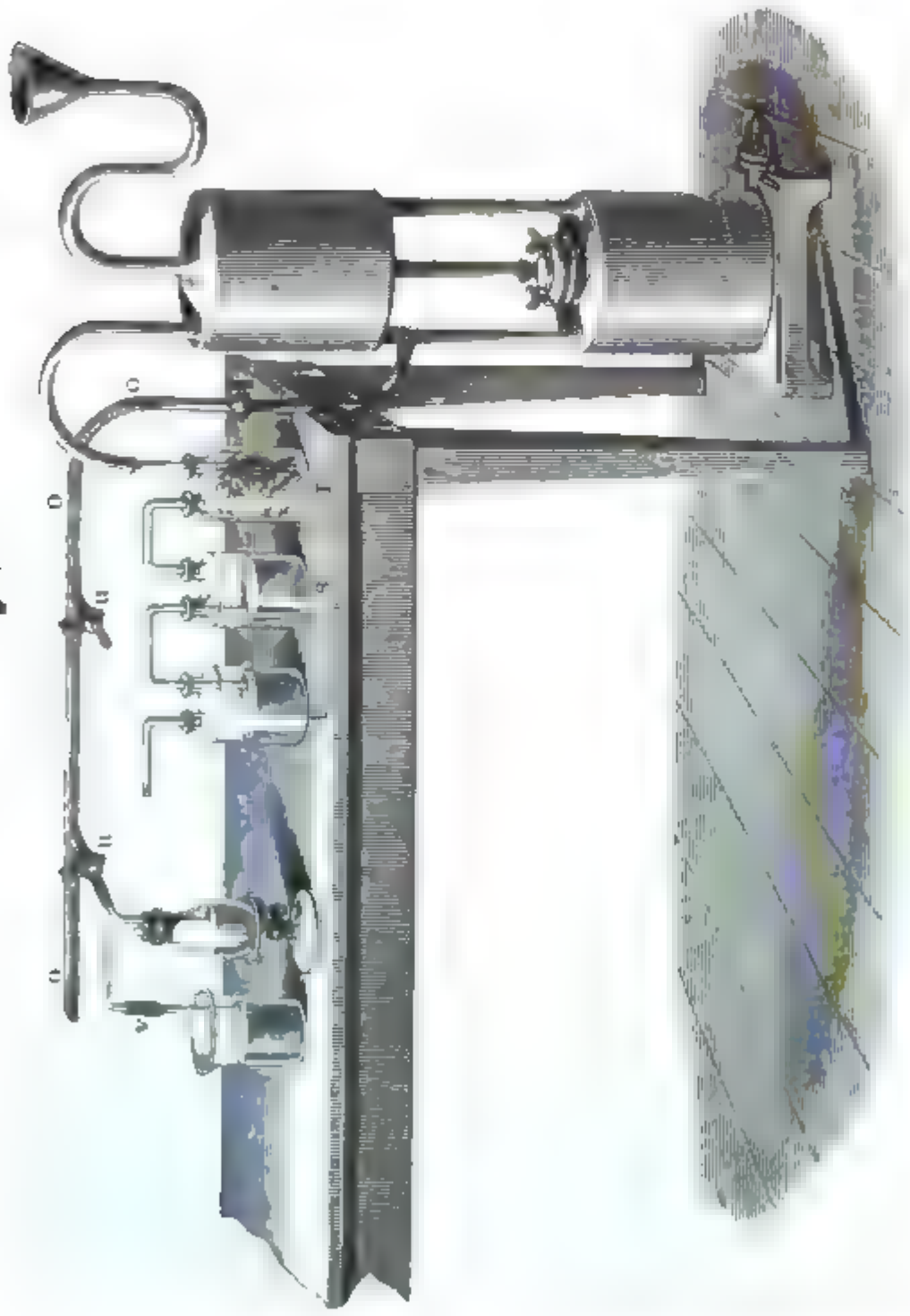


Fig. 19.



dem Strome der ausfliessenden Flüssigkeit beim Entleeren derselben nicht getroffen wird. Die Einrichtung des Füllrohrs *m* ergiebt sich aus der Zeichnung, ebenso die des Rohrs *dh*, welches bestimmt ist, die Säure aus dem oberen Gefässe in das untere und aus diesem in jenes zu führen. — Man beachte, dass sie in die vertiefte Stelle des Bodens *gh* ragt, aber nicht ganz auf dem Boden aufsteht. Das Rohr *ce* ist oben verschlossen und communicirt somit in keiner Art mit dem oberen Gefässe. Es ist bestimmt, das in *efgh* entwickelte Gas durchzulassen, und zu dem Ende mit dem durch den Hahn *n* abschliessbaren Seitenrohre *o* versehen. Das Rohr *q* ist unten und oben verschlossen und dient nur als Träger. Die Röhren an meinem Apparat haben 16 Mm. im Lichten.

Die Füllung geschieht auf folgende Art (die Quantitäten beziehen sich auf einen Apparat von den angegebenen Dimensionen): Man bringt durch die Oeffnung *k* 3,3 Kilogramm geschmolzenes Schwefeleisen in groben Stücken auf den Siebboden *i*, verschraubt *k* und *l* sorgfältig, schliesst den Hahn *n* und giesst durch den Trichter von *m* erst 7 Liter Wasser, dann 1 Liter concentrirte englische Schwefelsäure, endlich nochmals 7 Liter Wasser. Die in *abcd* enthaltene Luft entweicht bei dem Einfüllen durch *p*, auch wenn dies schon mit den Flaschen *r*, *s*, *t* verbunden ist.

Oeffnet man jetzt den Hahn *n* und einen der Hähne *u*, so fliesst die Säure durch das Rohr *dh* nach *efgh*. Aus *o* entweicht anfangs Luft, später Schwefelwasserstoffgas. Wie man aus der Figur ersieht, biegt sich das Rohr *o* bald und geht wagerecht weiter. Man bringt an demselben nun so viel Hähne *uu* an, als man will. Die Hähne sind starke, gut eingeschliffene messingene Gashähne. Man verbindet sie mit einer kleinen Waschflasche. An dem aus dieser ausführenden Glasröhre bringt man bei *v* ein vulcanisirtes Kautschukröhrchen an, auf dass das Glasrohr, welches in die zu fällende Flüssigkeit reicht, gerade sein kann, wodurch dessen Reinigung sehr erleichtert wird. Dreht man nun einen der Hähne *u* auf (der Haupthahn *n* muss natürlich auch geöffnet sein), so erhält man tagelang einen ganz constant bleibenden Gasstrom in jeder beliebigen Stärke. Schliesst man die Hähne *u* alle, so drückt das in *efgh* entwickelte Gas die Säure durch *hd* hinauf und die Entwickelung hört auf.

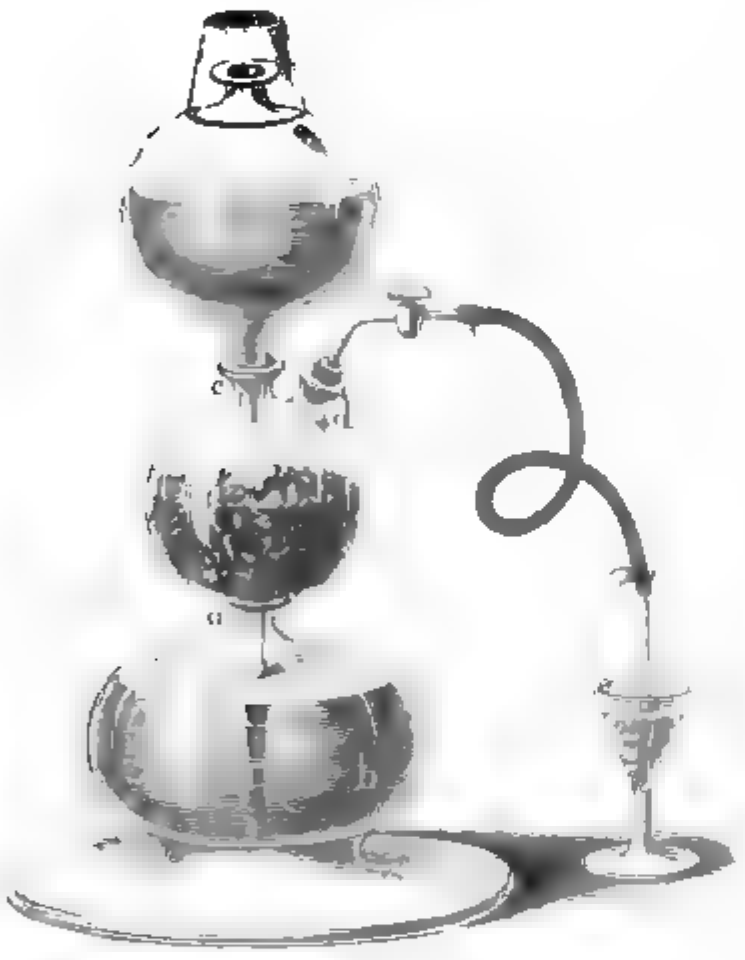
Letzteres geschieht jedoch nicht momentan, denn das Schwefeleisen ist noch mit Säure befeuchtet, auch lösen sich immer kleine Partikelchen desselben ab, fallen durch das Sieb und bleiben so mit dem Rest der Säure in Berührung, welcher den Boden *gh* befeuchtet. Da nun durch *o* kein Gas mehr entweichen kann, so drückt das Gas die Flüssigkeit in *hd* in die Höhe, gluckt durch die in *abcd* enthaltene Säure und entweicht durch *p*. Damit nun dieses Gas nicht verloren geht und die Luft verpestet, sind die Flaschen *r*, *s*, *t* angebracht. *r* enthält Baumwolle und vertritt die Stelle einer Waschflasche (aus einer gewöhnlichen mit Wasser gefüllten würde das Wasser sehr bald zurücksteigen), *s* und *t* sind mit Salmiakgeist gefüllt, doch nur so weit, dass dessen Menge sowohl von *s* wie von *t* völlig aufgenommen werden kann; denn bei dem bald vor-

handenen, bald nachlassenden Gasdruck steigt die Flüssigkeit bald von *s* nach *t*, bald wieder von *t* nach *s*. Man erkennt, dass man in diesen Flaschen nebenbei Schwefelammonium erhält.

Hört die Gasentwickelung endlich auf, so ist die Säure verbraucht, nicht aber das Schwefeleisen, denn dieses reicht für die doppelte Säuremenge hin. Man lässt daher die Eisenvitriollösung ab und füllt Wasser und Säure ein, wie oben angegeben. Man fertigt diesen Apparat jetzt auch in viel kleineren Dimensionen, so dass er zum Gebrauche in kleineren Laboratorien ebenfalls verwendbar wird.

Ein gläserner Apparat, dessen Einrichtung auf demselben Princip beruht, ist von Kipp construirt worden. Fig. 21 stellt ihn dar. Seine Einrichtung ist ohne weitere Erklärung verständlich.

Fig. 21.



Das Schwefelwasserstoffwasser bereitet man durch Einleiten des Gases in ausgekochtes, möglichst kaltes Wasser bis zur Sättigung, bis also alles Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig mit Gas gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche mit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen der Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas aufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss wohlverstopft aufbewahrt werden, sonst erleidet es bald vollständige Zersetzung, indem sich der Wasserstoff zu Wasser und ein kleiner Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt, während sich der Rest des letzteren abscheidet. Sehr lange hält es sich, wenn man es gleich nach der Bereitung in kleinere Gläser füllt und diese gut verkorkt in mit Wasser gefüllte Töpfchen umstürzt. Es muss klar sein, in hohem Grade den Geruch des Gases haben und mit Eisenchlorid einen starken Niederschlag von Schwefel geben. Bei Zusatz von Ammon darf es nicht schwärzlich werden. In einem Platingefässe verdampft, darf es keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Der Schwefelwasserstoff hat grosse Neigung, sich mit Metalloxyden in Wasser und Schwefelmetalle umzusetzen. Da nun diese

grösstentheils in Wasser unlöslich sind, so ist eine solche Umsetzung meistens von einer Fällung der Metalle aus ihren Lösungen begleitet. Die Bedingungen, unter welchen diese Fällungen erfolgen, sind in der Art verschieden, dass wir durch Abänderung derselben sämmtliche fällbaren Metalle wiederum in Gruppen scheiden können, wie dies unten auseinandergesetzt werden soll. Es ist daher der Schwefelwasserstoff zur Trennung der Metalle in Hauptgruppen ein ganz unschätzbares Mittel. Von den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlägen, von den Schwefelmetallen also, haben einige so ausgezeichnete Farbe, dass sie leicht daran erkannt werden können. Diejenigen Metalle, zu deren specieller Erkennung der Schwefelwasserstoff dient, sind besonders folgende: Zinn, Antimon, Arsen, Cadmium, Mangan und Zink. (Das Nähere siehe im dritten Abschnitte.) Durch seine leicht erfolgende Zersetzung wird der Schwefelwasserstoff auch zum Reductionsmittel für viele Körper; so werden Eisenoxydsalze dadurch in Oxydulsalze verwandelt, Chromsäure in Chromoxyd u. s. w. Bei diesen Reductionen scheidet sich der Schwefel in Form eines feinen weissen Pulvers aus. — Ob man den Schwefelwasserstoff besser als Gas oder in wässeriger Lösung verwendet, lehrt die Betrachtung der Umstände im speciellen Falle.

III. Basen und Metalle.

§. 29.

Die Basen zerfallen zunächst in Sauerstoffbasen und in Sulfobasen. Erstere gehen aus der Vereinigung von Metallen oder ihnen ähnlichen zusammengesetzten Radicalen mit Sauerstoff, letztere aus der Verbindung derselben mit Schwefel hervor.

Die Sauerstoffbasen zerfallen in Alkalien, alkalische Erden, reine Erden und Oxyde der Schwermetalle. Die Alkalien sind in Wasser leicht, die alkalischen Erden schwerer und in ihrem letzten Gliede, der Bittererde, sehr wenig löslich. Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle sind in Wasser nicht oder fast nicht löslich. Die Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden sind bei genügender Concentration ätzend, sie schmecken laugenhaft, bräunen Curcumapapier, bläuen rothes Lackmuspapier, sättigen Säuren vollkommen, so dass die Salze derselben, auch wenn sie starke Säuren enthalten, Pflanzenfarben nicht verändern, während die mit schwachen Säuren in der Regel alkalisch reagiren. — Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle verbinden sich mit Säuren ebenfalls zu Salzen, vermögen aber in der Regel nicht die saure Reaction derselben völlig abzustumpfen.

Die Sulfobasen, welche aus der Vereinigung der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden mit Schwefel hervorgehen, sind in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Die übrigen Sulfobasen lösen sich nicht in Wasser. Alle bilden mit Sulfosäuren Sulfosalze.

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

§. 30.

1. Kali (KO) und Natron (NaO).

Die Darstellung vollkommen reinen Kalis oder Natrons ist eine mühsame Operation; deshalb ist es räthlich, nicht bloss vollkommen reines ätzendes Alkali, sondern auch nicht ganz reines und ferner solches zu bereiten, welches — von gewissen Verunreinigungen frei — in vielen Fällen völlig reines ersetzen kann.

a. Gewöhnliche Natronlauge. *Bereitung.* Man bringt in einen blanken, mit einem Deckel verschliessbaren Kessel von Gusseisen 3 Thle. käufliches krystallisirtes kohlensaures Natron und 15 Thle. Wasser, erhitzt zum Kochen und trägt — während man die Flüssigkeit fortwährend im Sieden erhält — portionenweise Kalkbrei ein, welcher durch Uebergiessen von 1 Thl. gebranntem Kalk mit 3 Thln. warmem Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefässe, bis er zu einer gleichförmigen Masse zergangen ist, erhalten wurde. Nach dem Zusatz des Kalkes lässt man noch $^1/_4$ Stunde kochen, filtrirt eine Probe ab und prüft, ob das Filtrat, in Salzsäure gegossen, nicht mehr braust. Ist dies noch der Fall, so muss das Kochen fortgesetzt, auch nöthigenfalls noch Kalkbrei zugesetzt werden. Wenn die Lauge völlig kohlensäurefrei ist, bedeckt man den Kessel, lässt etwas erkalten und zieht die geklärte Lösung mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers vom Niederschlage in einen Glasballon ab. Den Rückstand kocht man noch zweimal mit Wasser aus und zieht die Flüssigkeit auf gleiche Weise ab. — In dem mit einer Glasplatte wohl zu verschliessenden Ballon lässt man nun den Kalk sich völlig absetzen, giesst die klare Lösung in den rein gescheuerten Eisenkessel und verdampft sie bis auf 6 bis 7 Thle. — Man erhält so eine Lauge von 1,13 bis 1,15 specif. Gewicht und einem Gehalte von 9 bis 10 Proc. Natron. — Dieselbe sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure, und werde durch Schwefelammonium nicht geschwärzt. — Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Phosphorsäure finden sich in solcher Lauge meist, weshalb sie eben zu genauen Versuchen nicht anwendbar ist. Die Natronlauge wird am besten in Flaschen aufbewahrt, welche mit übergreifendem Deckel nach Art der Spirituslampen verschlossen sind. In Ermangelung solcher legt man um den gut eingeriebenen Glas-

stopfen einer gewöhnlichen Flasche vor dem Eindrehen in den sauber ausgewischten Hals ein Streifchen Schreibpapier. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so geht, wenn die Flasche selten gebraucht wird, der Stopfen bald nicht mehr aus dem Glase.

b. Mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat. *Bereitung.* Man löst käufliche Aetzkali-Stängelchen durch Digeriren und Schütteln in einem verschlossenen Glase in rectificirtem Weingeist auf, lässt klar absitzen und verdampft die decantirte und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit in einer Silberschale über der Gas- oder Weingeistlampe, indem man — um Schwärzung zu verhüten — von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Man taucht jetzt die Silberschale aussen in kaltes Wasser, bis sie hinlänglich erkaltet ist, nimmt den Aetzkalikuchen heraus, zerstösst ihn in einem heissen Mörser in grobe Stücke und hebt diese in einem aufs Beste verschlossenen Glase auf. Zum Gebrauche löst man jedesmal ein Stückchen in Wasser.

Das so dargestellte Kalihydrat ist, bis auf eine ganz geringe Spur von Thonerde, rein und zu den meisten Zwecken anwendbar; Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure enthält es in der Regel nicht. Seine Lösung soll mit Schwefelammonium klar bleiben, mit Salzsäure angesäuert kaum merklich brausen. Letztere Lösung muss, zur Trockne abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern, darf, mit molybdänsaurem Ammon gekocht, sich nicht gelb färben und mit Ammon nicht sogleich, sondern erst nach stundenlangem Stehen in der Wärme, Flöckchen von Thonerde absetzen.

c. Mit Baryt bereitetes Kalihydrat. *Darstellung.* Man löst reine Barytkrystalle (§. 32) durch Erhitzen mit Wasser und setzt so lange reines schwefelsaures Kali zu, bis in einer abfiltrirten Probe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen, schwefelsaures Kali keinen Niederschlag mehr giebt. (Zu 16 Thln. Barytkrystallen sind 9 Thle. schwefelsaures Kali erforderlich.) Die trübe Flüssigkeit lässt man absitzen, decantirt die klare Lauge und verdampft sie in einer Silberschale (siehe b). — Das so bereitete Kalihydrat ist, bis auf einen geringen Gehalt an schwefelsaurem Kali, welcher beim Auflösen in wenig Wasser zurückbleibt, völlig rein. — Nur in seltenen Fällen, d. h. nur dann, wenn es sich darum handelt, geringe Spuren von Thonerde nachzuweisen, bedarf man so dargestellten Kalihydrats.

Anwendung. Vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zu Säuren zersetzen die fixen Alkalien die Salze der meisten Basen und schlagen daher aus ihren Lösungen alle diejenigen nieder, welche in Wasser unlöslich sind. Von diesen Oxyden werden manche vom Ueberschuss der Fällungsmittel gelöst, z. B. Thonerde, Chromoxyd, Bleioxyd; andere nicht, wie Eisenoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. Die fixen Alkalien geben also auch ein Mittel an die Hand, die ersteren Oxyde von den letzteren zu trennen. — Kali und Natron lösen ferner viele Salze (z. B. chromsaures Bleioxyd), Schwefelverbindungen u. s. w. auf und tragen so sowohl

zur Trennung, als auch zur Unterscheidung derselben bei. — Viele der durch Kali oder Natron erzeugten Niederschläge zeigen eigenthümliche Farbe oder haben sonst charakteristische Eigenschaften, wie z. B. Manganoxydulhydrat, Eisenoxydulhydrat, Quecksilberoxydul, so dass man an diesen Niederschlägen die Metalle erkennen kann. Die fixen Alkalien treiben aus Ammonsalzen Ammoniak aus, so dass es an seinem Geruche, seiner Reaction auf Pflanzenfarben u. s. w. erkannt werden kann.

§. 31.

2. Ammon (NH_4O).

Bereitung. Will man die Ammonflüssigkeit in kleinerer Menge darstellen (die im Grossen mittelst gusseiserner Gefässe dargestellte kommt natürlicherweise billiger zu stehen), so bringe man 4 Thle. Salmiak in etwa erbsengrossen Stückchen und aus 5 Thln. Kalk bereitetes trocknes Kalkhydrat in einen Glaskolben, mische durch Schütteln und füge vorsichtig noch so viel Wasser hinzu, dass das Pulver Klumpen bildet. Man setzt alsdann den Kolben in ein Sandbad und bringt ihn mit zwei in der Mitte durch eine ziemlich geräumige Waschflasche verbundenen Gasleitungsröhren in Verbindung. In die Waschflasche bringt man ganz wenig, in die zur Absorption bestimmte Flasche aber 10 Thle. Wasser. Letztere stellt man in ein Gefäss mit kaltem Wasser und beginnt alsdann zu erwärmen. Dis Gasentwickelung erfolgt rasch. Man feuert bis keine Blasen mehr kommen, und öffnet alsdann den Pfropf des Kolbens, damit die Flüssigkeit nicht zurücksteige. Der in der Waschflasche enthaltene Salmiakgeist ist unrein, der in dem zweiten Glase enthaltene aber ist rein. Man verdünnt ihn mit Wasser bis zum specifischen Gewichte von 0,96 = 10 Proc. Ammoniak und bewahrt ihn in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen auf.

Prüfung. Der Salmiakgeist muss farblos sein, darf beim Verdampfen auf einem Uhrglase nicht den geringsten Rückstand lassen, mit einem gleichen Volum Kalkwasser erhitzt, keine oder wenigstens keine zu starke Trübung veranlassen (Kohlensäure) und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryt- noch durch Silberlösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

Anwendung. Die Ammonflüssigkeit (der Salmiakgeist), obgleich durch Einleiten von Ammoniakgas (NH_3) in Wasser entstanden und beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen, Ammoniak entweichen lassend, wird zweckmässig als eine Auflösung von Ammoniumoxyd oder Ammon (NH_4O) in Wasser betrachtet, bei welcher Anschauungsweise angenommen wird, das zuerst hinzutretende Aeq. Wasser (HO) bilde mit NH_3: NH_4O. Es ist alsdann der Salmiakgeist ein Analogon der Kali- und Natronlauge, und die Erklärung aller seiner Einwirkungen wird sehr vereinfacht, weil man bekanntlich in den Sauerstoffsalzen,

welche aus der Neutralisation der Sauerstoffsäuren durch Ammonflüssigkeit hervorgehen, ebenfalls Ammoniumoxyd (NH_4O), nicht Ammoniak annimmt. Die Ammonflüssigkeit ist eins derjenigen Reagentien, welche mit am häufigsten in Gebrauch kommen. Sie dient besonders zum Sättigen saurer Flüssigkeiten, zur Fällung sehr vieler Metalloxyde und Erden, sowie zur Trennung der fällbaren von einander, indem manche derselben von Ammonüberschuss gelöst werden, wie Zink-, Cadmium-, Silber-, Kupferoxyd etc., während andere in freiem Ammon nicht löslich sind. Sowohl die Niederschläge als die Ammon-Lösungen derselben sind zum Theil ausgezeichnet gefärbt und lassen die Metalle erkennen.

Viele Oxyde, welche aus neutralen Lösungen durch Ammon niedergeschlagen werden, erleiden dadurch aus sauren Lösungen keine Fällung, indem dieselbe durch das gebildete Ammonsalz verhindert wird (vergl. unten Chlorammonium §. 51).

β. Alkalische Erden.

§. 32.

1. Baryt (BaO).

Bereitung. a. Aus schwefelsaurem Baryt. Man menge 6 Thle. fein gepulverten Schwerspath mit 1 Thl. Kohlenpulver und $1^1/_2$ Thln. Mehl, oder 8 Thle. Schwerspathpulver, 2 Thle. Kohle und 1 Thl. Colophonium, fülle das Gemenge in einen irdenen Topf, kitte mit Bolus oder Lehm einen Deckel darauf und lasse den Topf in einem Ziegelofen mit brennen, oder man setze das Gemenge in einem Tiegel einer anhaltenden Glühhitze im Windofen aus. — Das so erhaltene rohe Schwefelbaryum koche mit Wasser längere Zeit, filtrire, wenn der Krystallisationspunkt erreicht ist, heiss ab, bedecke das die Lauge enthaltende Gefäss wohl und lasse erkalten. Giesse die Mutterlauge (welche, wie auch der beim Auskochen des Schwefelbaryums gebliebene Rückstand, auf Chlorbaryum benutzt werden kann) ab, koche die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie sich eben lösen, erhalte (unter Erneuerung des verdampfenden Wassers) im Kochen, füge fein zerriebenen und gesiebten Kupferhammerschlag portionenweise zu, bis eine abfiltrirte Probe, mit wenig Bleizuckerlösung versetzt, einen rein weissen Niederschlag giebt, und filtrire alsdann siedend ab. Da das Barytwasser mit grosser Begierde aus der Luft Kohlensäure anzieht, so muss man beim Filtriren und Krystallisiren auf deren Abhaltung bedacht sein. Folgende Vorrichtung entspricht diesem Zwecke vollkommen. Man stelle das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Becherglas in eine flache Schüssel oder einen flachen eisernen Topf, stülpe eine oben mit einer Oeffnung versehene Glasglocke darüber und giesse in die Schüssel etwas Kalkmilch. Nun senkt man den Trichter in die Oeffnung der Glocke und filtrirt. Nachdem

dies geschehen, nimmt man den Trichter weg, verschliesst die Oeffnung der Glocke mit einer Kautschukkappe und lässt Alles an einem kühlen Orte mehrere Tage stehen. Nach dieser Zeit giesse man die Flüssigkeit (Barytwasser) ab, lasse die Krystalle ($BaO, HO + 8$ aq.) im wohl bedeckten Trichter abtropfen, trockne sie rasch zwischen Fliesspapier und hebe sie in gutschliessenden Gefässen auf. Zum Gebrauche löse 1 Thl. in 20 Thln. Wasser und filtrire. Das so erhaltene Barytwasser ist dem nicht aus Krystallen bereiteten in Betreff seiner Reinheit vorzuziehen.

b. Aus salpetersaurem Baryt. Man trage ein Gemenge von 8 Thln. fein geriebenem salpetersauren Baryt und 3 Thln. reiner Eisenfeile löffelweise, jedoch nicht zu schnell hinter einander, in einen rothglühenden hessischen, besser noch eisernen, Tiegel. Wenn die Masse aufgehört hat zu schäumen, teigig und endlich bröcklich geworden ist, nehme man sie mit einem eisernen Spatel heraus, und zerstosse sie nach dem Erkalten. Man koche nun in einem eisernen Topfe zuerst den Tiegel mit 64 Thln. Wasser eine halbe Stunde lang, nehme den Tiegel heraus, trage in die kochende Flüssigkeit die gestossene Masse ein, füge 16 Thle. Wasser hinzu, koche noch $^1/_2$ Stunde lang, filtrire und verfahre im Uebrigen nach a. (Wittstein).

c. Aus Witherit. Man menge innig 100 Thle. fein gepulverten Witherit, 10 Thle. Kohlenpulver und 5 Thle. Colophonium, — oder 100 Thle. Witherit und 15 Thle. fein gepulverte backende Steinkohle, fülle das Gemenge in einen Topf oder Tiegel, bedecke denselben, verstreiche die Fugen mit Lehm und lasse das Gefäss in einem Ziegelofen einen Brand mitmachen. Man koche die zerriebene Masse mit Wasser aus, filtrire und verfahre im Uebrigen wie in a. Den in Wasser unlöslichen Rückstand (unzersetzten Witherit und Kohle) verwendet man bei der Darstellung von Chlorbaryum. Diese Methode kann ich bestens empfehlen; sie liefert ein reines Product zu billigem Preise.

Prüfung. Das Barytwasser soll, nach Ausfällung des Baryts mit reiner Schwefelsäure, ein Filtrat liefern, welches, mit Weingeist vermischt, klar bleibt und, in einem Platintiegel verdampft, keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt.

Anwendung. Der Baryt fällt, als starke Base, die in Wasser unlöslichen Metalloxyde und Erden aus ihren Salzlösungen. Wir bedienen uns desselben im Gang der Analyse nur zur Fällung der Magnesia. — Das Barytwasser kann ferner zur Fällung der Säuren, welche mit Baryt unlösliche Verbindungen bilden, angewendet werden; wir gebrauchen dasselbe in dieser Beziehung zur Entdeckung der Kohlensäure, zur Entfernung der Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.

§. 33.

2. Kalk (CaO).

Man gebraucht

a. Kalkhydrat, b. Kalkwasser. — Ersteres wird erhalten, indem man reine Stücke gebrannten Kalkes in einer Porzellanschale mit etwa der Hälfte ihres Gewichtes Wasser übergiesst. Das Kalkhydrat ist in einem wohl verschlossenen Glase aufzubewahren. — Zur Darstellung des Kalkwassers schüttele und digerire man Kalkhydrat mit kaltem destillirtem Wasser einige Zeit, lasse absitzen und hebe die klar abgegossene Flüssigkeit in wohl verschlossener Flasche auf. Das Kalkwasser muss Curcumapapier stark braun färben und mit kohlensaurem Natron einen nicht zu geringen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaften nicht mehr, was bald geschieht, wenn es dem Zutritt der Luft ausgesetzt war, so ist es unbrauchbar.

Anwendung. Kalk bildet mit manchen Säuren unlösliche, mit anderen lösliche Salze. Kalkwasser kann daher zur Unterscheidung dieser Säuren dienen, indem es die ersteren fällt, mit den letzteren aber keine Niederschläge hervorbringt. Von den fällbaren Säuren werden manche nur unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Kochen (Citronensäure), niedergeschlagen, daher man dieselben durch Abänderung dieser Bedingungen auf eine leichte Weise auch von einander unterscheiden kann. Wir bedienen uns des Kalkwassers insbesondere zur Entdeckung der Kohlensäure und zur Unterscheidung der Weinsteinsäure und Citronensäure. Das Kalkhydrat dient namentlich zum Austreiben des Ammoniaks aus den Ammonsalzen.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 34.

1. Zink (Zn).

Man wähle ein gutes Zink, welches vor Allem kein Arsen enthalten darf, auf welche Verunreinigung es nach der im dritten Abschnitt §. 131, 10 angegebenen Methode geprüft werden muss, schmelze es und giesse es in einem dünnen, ununterbrochenen Strahl in ein grosses Gefäss mit Wasser. — Erwiese sich ein Zink nicht frei von Arsen, so schichte man das granulirte Zink, nach Meillet's Vorschlag, mit $^1/_4$ Salpeter in einem hessischen Tiegel, erhitze denselben allmählich bis zur eintretenden Reaction und zuletzt bis zum Schmelzen des Metalles, welches man dann von Neuem granulirt. — Das Zink dient zum Fällen einiger Metalle aus ihren Lösungen, wobei es dieselben einfach deplacirt ($CuO, SO_3 + Zn = ZnO, SO_3 + Cu$), ferner zur Entwickelung von Wasserstoffgas

beziehungsweise Arsen- und Antimon-Wasserstoffgas (vergl. §. 130, 9 und §. 131, 10).

§. 35.

2. Eisen (Fe).

Das Eisen reducirt viele Metalle und schlägt sie aus ihren Lösungen regulinisch nieder. Wir gebrauchen es besonders zur Entdeckung des Kupfers, welches sich darauf mit seiner eigenthümlichen Farbe niederschlägt. Zu dieser Prüfung sind alle blanken Eisenflächen, als Messerklingen, Nadeln, Drahtstückchen u. s. w., geeignet.

§. 36.

3. Kupfer (Cu).

Wir wenden es bloss zur Reduction des Quecksilbers an, welches sich darauf als weisser, beim Reiben silberglänzend werdender Ueberzug niederschlägt. Jede abgeschliffene, mit feinem Sand gescheuerte Kupfermünze, überhaupt jede blanke Kupferfläche lässt sich zu diesem Versuche brauchen.

§. 37.

4. Wismuthoxydhydrat (BiO_3, HO).

Bereitung. Man löse durch Schmelzen mit Schwefelleber oder Salpeter von Arsen befreites Wismuth in verdünnter Salpetersäure, verdünne die Lösung so weit thunlich, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, filtrire, verdampfe zur Krystallisation, zerreibe die mit salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschenen Krystalle mit Wasser, füge Ammon im Ueberschuss zu, lasse eine Zeit lang digeriren, filtrire, wasche aus und hebe den weissen Niederschlag getrocknet zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das Wismuthoxydhydrat (statt dessen auch das basisch salpetersaure Wismuthoxyd der Apotheken, sofern es vollkommen arsen- und antimonfrei ist, angewendet werden kann) muss, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, einen Niederschlag liefern, aus dem Ammon und Schwefelammonium nichts aufnehmen, so zwar, dass die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure keine, beziehungsweise eine rein weisse, Trübung von Schwefel giebt.

Anwendung. Das Wismuthoxyd setzt sich beim Kochen mit alkalischen Auflösungen von Schwefelmetallen mit diesen um, es bilden sich Metalloxyde und Schwefelwismuth. Es ist zu diesen Zerlegungen geeigneter als das zu gleichem Zwecke anwendbare Kupferoxyd, weil man beim Hinzubringen neuer Mengen alsbald erkennt, ob die Zersetzung schon beendigt ist oder nicht. Es hat ausserdem vor dem Kupferoxyd den Vortheil, dass es sich bei Gegenwart organischer Substanzen nicht wie dieses in der alkalischen Flüssigkeit löst und dass es auf reducirbare

Sauerstoffverbindungen nicht reducirend wirkt. Es dient uns namentlich zum Ueberführen des arsenigen und des Arsen-Sulfids in die entsprechenden Säuren, zu welchem Behufe Kupferoxyd nicht anwendbar ist, weil es, unter Reduction zu Oxydul, arsenige Säure alsobald in Arsensäure verwandelt.

b. Sulfobasen.

§. 38.

1. Schwefelammonium (NH_4S).

Man gebraucht

a. farbloses Einfach-Schwefelammonium,

b. gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

Bereitung. Man leitet durch 3 Thle. Ammonflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, und fügt alsdann 2 Thle. derselben Ammonflüssigkeit hinzu. — Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammon entsteht zuerst NH_4S (NH_4O und $SH = NH_4S$ und HO), dann NH_4S, HS; fügt man jetzt wieder ebensoviel Salmiakgeist hinzu, als man gesättigt hatte, so setzt sich dessen Ammon mit dem Schwefelwasserstoff des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums um und man erhält Einfach-Schwefelammonium: $(NH_4S, SH + NH_4O = 2\,(NH_4S) + HO$. Die Vorschrift lässt nur $^2/_3$ des Ammons zusetzen, weil es besser ist, wenn das Präparat etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium als freies Ammon enthält. — Statt des Einfach-Schwefelammoniums Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium anzuwenden, wie es bisher gewöhnlich geschah, ist unnöthig und vermehrt den Schwefelwasserstoffgeruch der Laboratorien bedeutend, indem das Präparat beim Zusammentreffen mit metallischen Sulfosäuren den Schwefelwasserstoff entweichen lässt.

Das Schwefelammonium ist in gut verschlossenen kleinen Fläschchen (kleinen Arzneigläsern) aufzubewahren. Es ist anfangs farblos und scheidet bei Zusatz von Säuren keinen Schwefel ab, bei Einwirkung der Luft aber färbt es sich gelb, indem Ammoniak, Wasser und Zweifach-Schwefelammonium entstehen:

$$2\,(NH_4S) + O = NH_4S_2 + NH_3 + HO.$$

Bei weitergehender Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildet sich zunächst noch höher geschwefeltes Schwefelammonium, später scheidet sich Schwefel ab und zuletzt hat man reine Ammonflüssigkeit, während aller Schwefel ausgeschieden ist.

Zu den Zwecken, zu welchen gelbes Schwefelammonium verwendet werden muss, kann man sich des durch mässige Lufteinwirkung gelb gewordenen bedienen; rasch erhält man gelbes Schwefelammonium durch Digestion von Einfach-Schwefelammonium mit etwas Schwefel. — Alles gelb gefärbte Schwefelammonium scheidet beim Vermischen mit Säuren Schwefel ab, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt erscheint.

Prüfung. Das Schwefelammonium muss den ihm eigenthümlichen uch in hohem Grade zeigen, mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff vickeln und dabei entweder keinen oder einen rein weissen Nieder- ıag geben. In einem Platingefässe verdampft und geglüht darf es nen Rückstand lassen, Kalk- und Magnesialösung darf es auch beim wärmen nicht trüben oder fällen (kohlensaures und freies Ammon).

Anwendung. Das Schwefelammonium ist eines der am häufigsten ɔrauchten Reagentien. Es dient a. zur Fällung der Metalle, welche ɜ saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen ɔrden, z. B. des Eisens, Kobalts u. s. w. ($NH_4S + FeO, SO_3 =$ $ɜS + NH_4O, SO_3$), b. zur Trennung der durch Schwefelwasserstoff s saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle, indem es einen Theil der- lben, z. B. Schwefelarsen, Schwefelantimon u. s. w., zu Sulfosalzen NH_4S, AsS_3 u. s. w.) auflöst, während ein anderer Theil, z. B. Schwe- lblei, Schwefelcadmium u. s. w., ungelöst bleibt. Zu dieser Anwendung ıuss das Schwefelammonium dann einen Ueberschuss an Schwefel ent- alten, wenn die zu lösenden Schwefelmetalle sich nur als höher geschwe- ɜlte lösen, z. B. Zinnsulfür (SnS), welches sich nur, indem es in Zinn- ulfid (SnS_2) übergeht, leicht löst.

Aus den Lösungen der Thonerde- und Chromoxydsalze fällt das Schwefelammonium Oxydhydrate, während Schwefelwasserstoff entweicht, ındem die diesen Oxyden entsprechenden Schwefelverbindungen sich auf nassem Wege nicht bilden können: [$Al_2O_3, 3SO_3 + 3NH_4S + 3HO$ $= Al_2O_3, 3HO + 3(NH_4O, SO_3) + 3HS$]. — In Wasser unlösliche Salze, welche in Säuren gelöst sind, werden aus diesen Lösungen bei Zusatz von Schwefelammonium unverändert gefällt, z. B. phosphorsaurer Kalk aus seiner Lösung in Salzsäure.

§. 39.

2. Schwefelnatrium (NaS).

Bereitung. Wie die des Schwefelammoniums; man nimmt statt der Ammonflüssigkeit Natronlauge. — Die erhaltene Flüssigkeit ist in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren. — Soll sie Mehrfach-Schwefelnatrium enthalten, so digerirt man sie mit etwas gepulvertem Schwefel.

Anwendung. Das Schwefelnatrium muss statt des Schwefelammoniums angewandt werden, wenn Schwefelkupfer von in alkalischen Schwefelmetallen löslichen Schwefelverbindungen, z. B. von Zinnsulfür, getrennt werden soll, da das Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

IV. Salze.

Von den vielen Salzen, welche als Reagentien in Anwendung kommen, werden die Kali-, Natron- und Ammonsalze vorzugsweise wegen ihrer Säuren gebraucht, man kann daher häufig Natronsalze statt der

entsprechenden Kalisalze u. s. w. nehmen, so ist es fast stets gleichgültig, ob kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali, Ferrocyankalium oder Ferrocyannatrium angewandt wird u. s. w. Ich ordne aus diesem Grunde die Salze der Alkalien nach ihren Säuren. Anders verhält sich dies bei den Salzen der alkalischen Erden und denen der Oxyde der Schwermetalle. Diese werden nicht wegen ihrer Säure angewandt, bei ihnen ist die Base entscheidend, man kann daher häufig statt des einen Salzes einer Base auch ein anderes ähnliches verwenden, so statt des Chlorbaryums den salpetersauren oder essigsauren Baryt u. s. w. Aus diesem Grunde sind die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle nach den Basen geordnet.

a. Salze der Alkalien.

§. 40.

1. Schwefelsaures Kali (KO, SO_3).

Bereitung. Man krystallisirt das käufliche um und löst einen Theil des reinen Salzes in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das schwefelsaure Kali dient zur Erkennung und Abscheidung des Baryts und Strontians. Es ist der zu gleichem Behufe dienenden verdünnten Schwefelsäure häufig vorzuziehen, weil dadurch die Neutralität der Lösungen nicht gestört wird.

§. 41.

2. Phosphorsaures Natron ($2 NaO, HO, PO_5 + 24$ aq.).

Bereitung. Man reinigt das käufliche Salz durch Umkrystallisiren. Ein Theil des Salzes wird zum Gebrauche in 10 Thln. Wasser gelöst. Beim Erwärmen der Lösung mit Ammon darf keine Trübung entstehen. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryt- und Silberlösung bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollkommen und ohne Aufbrausen verschwinden.

Anwendung. Das phosphorsaure Natron fällt die alkalischen Erden und alle Metalloxyde durch doppelte Wahlverwandtschaft. Es dient in dem Gang der Analyse, nach der Abscheidung der schweren Metalloxyde, zur Prüfung auf alkalische Erden im Allgemeinen, und nach der Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes bei gleichzeitigem Zusatz von Ammon, zur Erkennung der Magnesia, welche unter diesen Umständen als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen wird.

§. 42.

3. Oxalsaures Ammon ($2 NH_4 O, C_4 O_6 + 2$ aq.).

Bereitung. Man löst durch Umkrystallisiren gereinigte Oxalsäure in 2 Thln. destillirten Wassers unter Erwärmen auf, setzt wässeriges

Ammon zu bis zu deutlich alkalischer Reaction und stellt in die Kälte. Die angeschossenen Krystalle lässt man abtropfen, die Mutterlauge liefert nach geeignetem Eindampfen eine weitere Krystallisation. Sämmtliche Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 24 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des oxalsauren Ammons darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium getrübt oder gefällt werden. Das Salz muss, auf Platinblech geglüht, ohne Rückstand verdampfen.

Anwendung. Die Oxalsäure bildet mit Kalk, Strontian, Baryt, Bleioxyd und anderen Metalloxyden unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen; es erzeugt daher das oxalsaure Ammon in den wässerigen Auflösungen ihrer Salze Niederschläge der betreffenden oxalsauren Salze. Im Gang der Analyse dient das oxalsaure Ammon hauptsächlich zur Entdeckung des Kalkes.

§. 43.

4. Essigsaures Natron ($NaO, C_4H_3O_3 + 6$ aq. oder $NaO, \bar{A} + 6$ aq.).

Bereitung. Man löst krystallisirtes kohlensaures Natron in wenig Wasser, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, so dass letztere eher etwas vorwaltet, verdampft zur Krystallisation und reinigt das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren. Es muss farblos, frei von brenzlichen Stoffen und von unorganischen Säuren sein. Zum Gebrauche löse 1 Thl. des Salzes in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Kommt essigsaures Natron zu einer freien stärkeren Säure, so entsteht ein Natronsalz derselben, während Essigsäure frei wird. Im Gang der Analyse wird es namentlich gebraucht, um phosphorsaures Eisenoxyd, welches in Essigsäure unlöslich ist, aus salzsaurer Lösung zu fällen. Auch zur Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde, welche dadurch aus den Lösungen ihrer Salze in der Siedhitze gefällt werden, leistet es gute Dienste.

§. 44.

5. Kohlensaures Natron ($NaO, CO_2 + 10$ aq.).

Bereitung. Man zerreibe käufliches doppelt-kohlensaures Natron (welches gegenwärtig sehr billig im Handel ist), bringe es in einen mit etwas Baumwolle locker verstopften Trichter, ebene die Oberfläche, bedecke sie mit einer Scheibe schwer durchlassenden Papiers mit aufgebogenen Rändern, und wasche durch Aufgiessen von geringen Wassermengen so lange aus, bis das Filtrat, nach Ansäuern mit Salpetersäure, weder durch salpetersaures Silberoxyd noch Chlorbaryum getrübt wird. Nach dem Trocknen glühe das Salz gelinde, um es in einfach-kohlensaures Natron überzuführen. Es geschieht dies am besten in einem Tiegel oder einer Schale von Silber oder Platin, doch kann es auch in

einem völlig blanken gusseisernen Gefäss oder — im Kleinen — in einer echten Porzellanschale geschehen. — Auch durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren käuflichen kohlensauren Natrons lässt sich reines kohlensaures Natron erhalten. — Zum Gebrauche löse 1 Thl. des wasserfreien Salzes oder 2,7 Thle. des krystallisirten in 5 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Das kohlensaure Natron sei vollkommen weiss. Seine Lösung darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder von Chlorbaryum, noch von salpetersaurem Silberoxyd getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Schwefelcyankalium roth, oder beim Kochen mit molybdänsaurem Ammon gelb färben, und muss, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in Wasser keinen Rückstand (Kieselsäure) lassen.

Anwendung. Das kohlensaure Natron fällt alle Basen mit Ausnahme der Alkalien, und zwar die meisten als kohlensaure Verbindungen, einige auch als Oxydhydrate. Aus sauren Auflösungen werden diejenigen Basen, welche als doppelt-kohlensaure Salze in Wasser löslich sind, erst beim Kochen vollständig gefällt. Manche von den durch kohlensaures Natron erzeugten Niederschlägen sind eigenthümlich gefärbt und können daher zur Erkennung der einzelnen Metalle dienen. Die kohlensaure Natronlösung wird ferner zur Zerlegung vieler unlöslicher Salze mit alkalischerdiger oder metallischer Base, besonders derer der organischen Säuren angewendet. Diese Salze werden nämlich beim Kochen mit kohlensaurem Natron in unlösliche kohlensaure Verbindungen umgewandelt, während die Säuren an das Natron treten, und in Lösung kommen. Das kohlensaure Natron dient ausserdem in vielen Fällen zur Sättigung freier Säuren.

§. 45.

6. Kohlensaures Ammon (NH_4O, CO_2).

Bereitung. Man nimmt gereinigtes, nicht nach Thieröl riechendes, anderthalb-kohlensaures Ammon, wie es im Grossen durch Sublimation aus Salmiak und kohlensaurem Kalk gewonnen wird, schabt die Rinden auf ihrer äusseren und inneren Seite sorgfältig ab und löst einen Theil des Salzes durch Digestion mit 4 Thln. Wasser, welchem man 1 Thl. Aetzammonflüssigkeit zugesetzt hat.

Prüfung. Das kohlensaure Ammon muss sich vollständig verflüchtigen und darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder durch Baryt-, noch Silberlösung, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

Anwendung. Das kohlensaure Ammon fällt wie das kohlensaure Natron die meisten Metalloxyde und Erden und wird jenem in der Regel vorgezogen, weil dadurch kein nichtflüchtiger Körper in die Lösung kommt. Die vollständige Fällung vieler Oxyde erfolgt ebenfalls erst beim Erhitzen. Von den gefällten Verbindungen lösen sich einige in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. In gleicher Weise

löst das kohlensaure Ammon manche Oxydhydrate und gestattet so eine Trennung derselben von anderen unlöslichen.

Wie das Aetzammon und aus demselben Grunde schlägt auch das kohlensaure Ammon viele Oxyde nicht aus sauren Auflösungen nieder, welche aus neutralen Lösungen davon gefällt werden, (vergl. §. 51). — In dem Gang der Analyse dient das kohlensaure Ammon vorzüglich zur Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes und zur Trennung derselben von der Magnesia, da die letztere davon bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht gefällt wird.

§. 46.

7. Zweifach-schwefligsaures Natron ($NaO, 2SO_2$).

Bereitung. Erhitze 5 Thle. zerschnittenes Kupferblech mit 20 Thln. englischer Schwefelsäure in einem Kolben, leite das sich entwickelnde schwefligsaure Gas erst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche, sodann in einen Kolben, welcher 4 Thle. gereinigtes doppeltkohlensaures Natron (§. 44) oder 7 Thle. reines krystallisirtes einfach kohlensaures Natron und 20 bis 30 Thle. Wasser enthält und nicht viel mehr als halb angefüllt ist, bis bei weiterem Einleiten keine Kohlensäureentwickelung mehr erfolgt. Die stark nach schwefliger Säure riechende Lösung bewahre in gut verschlossenem Glase.

Prüfung. Das schwefligsaure Natron, mit reiner Schwefelsäure zur Trockne verdampft, muss, unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure, einen Rückstand liefern, dessen wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht verändert und beim Kochen mit einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon nicht gelb gefärbt wird.

Anwendung. Die schweflige Säure hat ein grosses Bestreben, durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen. Sie ist daher eines unserer kräftigsten Reductionsmittel. Ebenso wirkt das haltbarere schwefligsaure Natron bei Säurezusatz. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure, der Chromsäure in Chromoxyd und des Eisenoxyds in Eisenoxydul. Ausserdem kann das saure schwefligsaure Natron zur Scheidung des darin löslichen Arsensulfürs von den darin unlöslichen Schwefelverbindungen des Antimons und Zinns dienen.

§. 47.

8. Salpetrigsaures Kali (KO, NO_3).

Bereitung. Man schmilzt in einer eisernen Pfanne 1 Thl. Salpeter, setzt dazu 2 Thle. Blei und rührt beständig mit einem eisernen Stabe um. Schon in dunkler Glühhitze oxydirt sich das Blei grösstentheils und vertheilt sich zu einem gelben Pulver. Um auch den letzten Rest zu oxydiren, steigert man die Hitze bis zum sichtbaren Glühen, wobei

gewöhnlich eine Feuererscheinung eintritt, die indess, wenigstens wenn man nicht mehr als $^1/_4$ Pfund Salpeter angewandt hat, ganz gefahrlos ist. — Die erkaltete Masse laugt man mit kaltem Wasser aus, filtrirt und leitet Kohlensäure in das Filtrat. Hierdurch wird fast alles in Lösung übergegangene Bleioxyd gefällt, den letzten Rest fällt man durch etwas wenig Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltriren dampft man, zuletzt unter Umrühren, zur Trockne ein und erhitzt — um etwa gebildetes unterschwefligsaures Kali zu zerstören — zum Schmelzen. 1 Thl. löst in 2 Thln. Wasser auf (Aug. Stromeyer).

Prüfung. Das salpetrigsaure Kali muss bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Stickoxydgas in reichlicher Menge entwickeln.

Anwendung. Das salpetrigsaure Kali ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung und Abscheidung des Kobalts, in dessen Lösungen es einen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali bewirkt; es dient ferner bei Gegenwart von freier Säure zum Freimachen des Jods in seinen Verbindungen.

§. 48.

9. Zweifach-chromsaures Kali ($KO, 2CrO_3$).

Bereitung. Man krystallisirt das im Handel vorkommende Salz um und löst 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Das chromsaure Kali zersetzt durch doppelte Wahlverwandtschaft die meisten löslichen Metalloxydsalze. Die entstehenden Niederschläge der chromsauren Metalloxyde sind grösstentheils sehr schwer löslich und zeigen oft so eigenthümliche Färbungen, dass die Metalle leicht daran zu erkennen sind. Wir bedienen uns des chromsauren Kalis hauptsächlich zur Prüfung auf Blei.

§. 49.

10. Körniges antimonsaures Kali ($KO, SbO_5 + 7$ aq.).

Bereitung. Man trage in einen rothglühenden hessischen Tiegel löffelweise ein inniges Gemenge von 4 Thln. gepulvertem metallischen Antimon, 10 Thln. Salpeter und $^1/_4$ Thl. Kohle. Nach beendigter Verpuffung glühe man noch $^1/_2$ Stunde lang. Die aus dem erkalteten Tiegel herausgenommene Masse wäge man, reibe sie mit ihrem zehnfachen Gewichte kalten Wassers fein ab, lasse die trübe Flüssigkeit sich absetzen, und giesse die klare Lauge möglichst vollständig ab. Den Niederschlag bringe man in einen geräumigen Kolben, füge so viel Wasser zu, dass der Inhalt des Kolbens das Zwanzigfache des ursprünglichen Gewichtes der verpufften Masse beträgt, erhitze unter Erneuerung des verdunsteten Wassers 2—3 Stunden lang zum Kochen, filtrire heiss, setze zu dem Filtrate so viel Kalilauge, dass es stark alkalisch reagirt, verdampfe es, bis der Rückstand kaum noch so viel wiegt, als die verpuffte Masse, und lasse 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich der Abdampfungs-

ckstand ganz oder fast ganz in eine durchscheinende zähe Masse (gummiartiges antimonsaures Kali: $KO, SbO_5 + 5$ aq.) verwandelt. Steht der derselben noch Flüssigkeit, so giesst man dieselbe ab. Die gummiartige Masse übergiesst man mit ihrem dreifachen Volumen kalten Wassers und durcharbeitet sie mittelst eines Spatels so lange, bis sie sich in ein feines körniges Pulver verwandelt hat, welches, auf einem Trichter gesammelt, ein wenig ausgewaschen, dann getrocknet wird. Die ablaufende Flüssigkeit vermischt man mit der alkalischen von der gummiartigen Verbindung abgegossenen, verdampft aufs Neue, behandelt den Rückstand wieder mit kaltem Wasser und erhält so eine neue Portion des Präparates (Wittstein).

Prüfung und *Anwendung*. Das körnige antimonsaure Kali ist in Wasser ganz schwer löslich; es erfordert in der Siedhitze 90, in der Kälte 250 Thle. Die Auflösung wird am besten unmittelbar vor dem Gebrauche bereitet durch andauerndes Schütteln des Salzes mit kaltem Wasser und Abfiltriren des ungelöst gebliebenen Salzantheils. Diese Lösung muss klar und von neutraler Reaction sein; sie darf mit Chlorkalium- sowie mit Chlorammoniumlösung keine Niederschläge geben, mit Chlornatriumlösung aber muss sie einen krystallinischen Niederschlag liefern. Das antimonsaure Kali dient als ein sehr gutes Reagens auf Natron, erfordert aber grosse Vorsicht in der Anwendung, vergl. §. 89.

§. 50.

11. Molybdänsaures Ammon (NH_4O, MoO_3).

Bereitung. Man reibt Molybdänglanz mit etwa seinem gleichen Volum groben, mit Salzsäure ausgewaschenen Quarzsandes zu mässig feinem Pulver (Brunner) und erhitzt dies, im Kleinen in einer flachen Platinschale, im Grossen in einer gegen Aschenstaub geschützten Muffel, unter öfterem Umrühren zum gelinden Glühen, bis das Gemenge eine citronengelbe (nach dem Erkalten weisse) Farbe angenommen hat. Nach dem Abkühlen digerirt man die gewonnene unreine Molybdänsäure mit wässerigem Ammon und lässt die Lösung in einem mit Filtrirpapier bedeckten Becherglase längere Zeit stehen, wobei sich ein gelblicher, Eisenoxyd enthaltender Niederschlag abzusetzen pflegt. Man filtrirt alsdann und hebt die völlig farblose Flüssigkeit zum Gebrauche auf. Sie ist concentrirt genug, wenn sie 5 Proc. Molybdänsäure enthält. — Der ungelöst gebliebene Rückstand wird, wenn er noch Molybdänglanz enthält, nochmals geröstet etc.

Prüfung. Die Auflösung des molybdänsauren Ammons mit Salz- oder Salpetersäure versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Molybdänsäure sich gelöst hat, muss beim Kochen farblos bleiben. Färbt sie sich gelb, so enthält — vorausgesetzt, dass die angewendete Salz- oder Salpetersäure gänzlich rein war — das Reagens Phosphorsäure und ist nicht brauchbar.

Anwendung. Die Molybdänsäure bildet mit Phosphorsäure und Ammon eine eigenthümliche Verbindung, welche, bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure, in Wasser und Säuren sehr schwer löslich ist. Die heisse Lösung derselben hat eine intensiv gelbe Farbe. Es bietet daher das molybdänsaure Ammon ein ausgezeichnetes Mittel dar, kleine Mengen von Phosphorsäure zu entdecken. Die Anwendung desselben erfordert aber Vorsicht, da Arsensäure und Kieselsäure ähnliche Verbindungen mit Molybdänsäure bilden.

§. 51.

12. Chlorammonium (NH_4Cl).

Bereitung. Man wähle käuflichen sublimirten weissen Salmiak. Enthält er Eisen, so muss er gereinigt werden. Man setzt zu dem Behufe der Auflösung etwas Schwefelammonium zu, lässt den entstehenden Niederschlag sich absetzen, filtrirt, setzt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, kocht einige Zeit, sättigt mit Ammon, filtrirt wenn nöthig und bringt zur Krystallisation. Einen Theil des Salzes löst man zum Gebrauche in 8 Thln. Wasser.

Prüfung. Auf einem Platinblech verdampft, muss die Salmiaklösung einen Rückstand hinterlassen, der sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt. Schwefelammonium darf sie nicht verändern. Ihre Reaction sei völlig neutral.

Anwendung. Der Salmiak findet in der Analyse eine sehr häufige Anwendung. Er dient hauptsächlich dazu, gewisse Oxyde, z. B. Manganoxydul, Magnesia, oder Salze, z. B. weinsteinsauren Kalk, in Auflösung zu erhalten, wenn andere Oxyde oder Salze durch Ammon oder ein anderes Reagens niedergeschlagen werden. Diese Anwendung gründet sich auf die Neigung der Ammonsalze, mit anderen Salzen Doppelverbindungen zu bilden. Ferner dient der Salmiak zur Unterscheidung mancher im Uebrigen ähnlicher Niederschläge, z. B. der in Salmiak unlöslichen basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia von anderen Magnesianiederschlägen. Endlich wendet man ihn an zur Fällung verschiedener in Kali löslicher, in Ammon unlöslicher Körper aus ihren kalischen Lösungen, z. B. der Thonerde, des Chromoxyds. Der Salmiak setzt sich nämlich mit dem Kali um, es bildet sich Chlorkalium, Wasser und Ammon. Der Salmiak findet ferner specielle Anwendung zur Fällung des Platins als Platinsalmiak.

§. 52.

13. Cyankalium (KCy).

Bereitung. Man erhitzt käufliches, von schwefelsaurem Kali völlig freies Blutlaugensalz unter Umrühren gelinde, bis sein Krystallwasser vollständig ausgetrieben ist, zerreibt es alsdann, mengt 8 Thle. des trocknen Pulvers mit 3 Thln. ganz trocknen kohlensauren Kalis, schmelzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen, besser eisernen Tiegel, bis die

Masse schwache Rothglühhitze angenommen hat, klar geworden ist, und eine mit einem Eisenspatel herausgenommene Probe vollkommen weiss erscheint. Alsdann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stösst ihn sanft auf, lässt ihn etwas abkühlen, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, und giesst endlich das geschmolzene Cyankalium in ein erwärmtes, hohes, tiegelförmiges Gefäss von blankem Eisen oder Silber, oder auch in einen mässig heissen hessischen Tiegel aus und lässt an einem etwas warmen Orte langsam erkalten. Bei dem Ausgiessen hat man Sorge zu tragen, dass von dem am Boden des Tiegels befindlichen, in fein zertheilter Form ausgeschiedenen Eisen nichts mit ausfliesst. Das erhaltene Cyankalium ist zur Anwendung in der Analyse recht gut geeignet, obgleich es kohlensaures und cyansaures Kali enthält, welches letztere sich beim Auflösen in Wasser in kohlensaures Ammon und kohlensaures Kali verwandelt: ($KO, C_2NO + 4HO = KO, CO_2 + NH_4O, CO_2$). Seine Zusammensetzung wird demnach eigentlich durch die Formel $5\,KCy + KO, CyO + xKO, CO_2$ ausgedrückt. Man hebt es in einem gut schliessenden Glase in fester Form auf und löst erst beim Gebrauche einen Theil in etwa 4 Thln. Wasser ohne Erwärmen auf.

Prüfung. Das Cyankalium sei milchweiss, von Eisenkörnern und Kohletheilchen frei und in Wasser klar löslich. Es darf keine Kieselsäure und kein Schwefelkalium enthalten. Seine Lösung muss demnach durch Bleisalze rein weiss gefällt werden und, mit Salzsäure übersättigt*) und abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern.

Anwendung. Das nach der beschriebenen Art bereitete Cyankalium bewirkt in der Lösung der meisten Metalloxydsalze in Wasser unlösliche Niederschäge von Cyanmetallen, Oxyden oder kohlensauren Salzen. Von diesen sind die ersteren in Cyankalium löslich. Sie lassen sich demnach von den Oxyden u. s. w., die sich in Cyankalium nicht lösen, durch einen weiteren Zusatz des Reagens scheiden. Von den Cyanmetallen werden einige, auch bei Anwesenheit freier Blausäure und beim Kochen, stets als Cyankalium-Cyanmetalle gelöst; andere vereinigen sich mit Cyan zu neuen Radicalen und bleiben als solche mit Kalium verbunden in Lösung. Die gewöhnlichsten Verbindungen letzterer Art sind das Kobaltidcyankalium, das Ferro- und Ferridcyankalium. Sie unterscheiden sich von den Cyandoppelverbindungen der anderen Art besonders dadurch, dass verdünnte Säuren daraus die Cyanmetalle nicht abscheiden. Es lassen sich also durch Cyankalium auch die solche Verbindungen eingehenden Metalle von allen denjenigen unterscheiden, deren Cyanmetalle aus ihrer Lösung in Cyankalium von Säuren gefällt werden. Im Gang der Analyse findet dieses Reagens eine wichtige Anwendung zur Scheidung des Nickels von Kobalt, sowie des Kupfers, dessen Schwefelverbindung es löst, vom Cadmium, dessen Schwefelverbindung es nicht löst.

---

*) Wobei Blausäure entweicht.

§. 53.

14. Ferrocyankalium ($2\,K, C_6 N_3 Fe + 3\,aq. = 2\,K, Cfy + 3\,aq.$).

Bereitung. Das Blutlaugensalz kommt hinlänglich rein im Handvor. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Ferrocyan bildet mit den meisten Metallen i Wasser unlösliche, oft sehr eigenthümlich gefärbte Verbindungen. S. entstehen, wenn Ferrocyankalium mit löslichen Metalloxydsalzen, Chlriden u. s. w. zusammenkommt, indem das Kalium mit den Metallen di Stelle tauscht. Die charakteristischsten Färbungen zeigen das Ferrocyankupfer und das Eisenferrocyanid, daher das Ferrocyankalium besonders als Reagens auf Kupfer- und Eisenoxyd Anwendung findet.

§. 54.

15. Ferridcyankalium ($3\,K, C_{12} N_6 Fe_2 = 3\,K, Cfdy$).

Bereitung. Man leite in eine Auflösung von 1 Thl. Blutlaugensal in 10 Thln. Wasser unter häufigem Umrühren Chlorgas und zwar genat so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte (am besten Kerzenlichte) schön dunkelroth ist und eine Probe der Flüssigkeit, zu Eisenchloridlösung gesetzt, dieselbe nicht mehr blau fällt, sondern bräunlich färbt. Alsdann dampfe man die Flüssigkeit in einer Schal auf $^1/_4$ ihres Gewichtes ein und lasse krystallisiren. Die Mutterlaug liefert, eingedampft, noch eine zweite brauchbare Krystallisation. — Sämmtliche erhaltene Krystalle löse man in 3 Thln. Wasser, filtrire wen nöthig, dampfe rasch auf die Hälfte ein und lasse aufs Neue krystallisiren Von den erhaltenen prächtig rothen Krystallen löst man, am besten vor jedesmaligem Gebrauche, einige in etwas Wasser auf. Die Lösung darf wie schon erwähnt, Eisenchloridlösung nicht blau färben oder fällen.

Anwendung. Das Ferridcyankalium zersetzt sich mit Metalloxydlösungen auf dieselbe Art, wie das Ferrocyankalium. Von den Ferridcyanmetallen ist das Eisenferridcyanür durch seine Farbe besonders charakterisirt, daher wir das Ferridcyankalium vorzugsweise als Reagens auf Eisenoxydul gebrauchen.

§. 55.

16. Rhodankalium oder Schwefelcyankalium ($K, C_2 N S_2$ oder $K, Cy S_2$).

Bereitung. Man bringt in ein verschliessbares eisernes Gefäss eine Mischung von 46 Thln. wasserfreiem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel, erhitzt bei gelindem Feuer zum Schmelzen, erhält bei dieser Temperatur, bis die am Anfang sich stark

aufblähende Masse ruhig und klar fliesst, und giebt zu Ende der Operation eine schwache Glühhitze, um das gebildete unterschwefligsaure Kali zu zerstören. Die halb erkaltete, noch weiche Masse nimmt man aus dem Schmelzgefäss, zerstösst sie und kocht sie wiederholt mit Weingeist von 80 bis 90 Proc. aus. Beim Erkalten schiesst das Rhodankalium in farblosen Krystallen an. Den Rest erhält man durch Abdestilliren des Weingeistes aus der Mutterlauge. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Prüfung und Anwendung. Das Schwefelcyankalium dient zur Entdeckung des Eisenoxyds, dessen Gegenwart es mit grösster Empfindlichkeit und Schärfe anzeigt, so dass es in dieser Hinsicht allen anderen Reagentien vorzuziehen ist. — Seine Lösung muss, mit verdünnter vollkommen reiner Salzsäure versetzt, farblos bleiben.

b. Salze der alkalischen Erden.

§. 56.

1. Chlorbaryum ($BaCl + 2$ aq.).

Bereitung. a. Aus Schwerspath. — Man zerreibe rohes Schwefelbaryum (§. 32), bringe etwa $^9/_{10}$ davon mit der vierfachen Menge Wasser zum Kochen und versetze mit Salzsäure, bis kein Aufbrausen von Schwefelwasserstoff mehr entsteht und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Alsdann füge man das letzte Zehntel des Schwefelbaryums hinzu, koche noch eine Weile, filtrire und bringe die alkalische Flüssigkeit zur Krystallisation. Die getrockneten Krystalle löse wieder in Wasser auf und bringe neuerdings zur Krystallisation.

b. Aus Witherit. — Man übergiesse 1. Thl. gepulverten Witherit mit 10 Thln. Wasser und füge allmählich rohe Salzsäure zu, bis der Witherit fast gelöst ist. Man trage jetzt noch etwas fein zerriebenen Witherit ein, erhitze unter öfterem Umrühren, bis die Flüssigkeit nicht mehr oder kaum mehr sauer reagirt, füge etwas Schwefelbaryumlösung zu, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, filtrire, verdampfe zur Krystallisation und reinige das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren.

Zum Gebrauche löse man 1 Thl. Chlorbaryum in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Das Chlorbaryum darf Pflanzenfarben nicht verändern, seine Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand lässt.

Anwendung. Der Baryt bildet mit manchen Säuren lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen. Es können daher die ersteren Säuren

welche von Chlorbaryum nicht gefällt werden, von den letzteren, in deren Salzlösungen durch Chlorbaryum Niederschläge entstehen, unterschieden werden. Die gefällten Barytniederschläge zeigen zu Säuren ein verschiedenes Verhalten. Indem wir solche auf die Niederschläge einwirken lassen, können wir demnach die Gruppe der fällbaren Säuren wieder in Abtheilungen bringen, gewisse Säuren aber direct erkennen. Das Chlorbaryum ist durch seine Anwendbarkeit zur Unterscheidung der Säuregruppen, wie auch insbesondere zur Entdeckung der Schwefelsäure, eins unserer wichtigsten Reagentien.

§. 57.

2. Salpetersaurer Baryt (BaO, NO_5).

Bereitung. Man behandelt kohlensauren Baryt, sei es Witherit, sei es aus Schwefelbaryumlösung durch kohlensaures Natron gefällter, mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure und verfährt im Uebrigen genau so wie bei der Bereitung des Chlorbaryums aus Witherit. Zum Gebrauche löse 1 Thl. in 15 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des salpetersauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden, im Uebrigen wie bei Chlorbaryum.

Anwendung. Man bedient sich des salpetersauren Baryts statt des Chlorbaryums, wenn man kein Chlormetall in die Flüssigkeit bringen will.

§. 58.

3. Kohlensaurer Baryt (BaO, CO_2).

Bereitung. Löse krystallisirtes Chlorbaryum in Wasser, erhitze zum Kochen und füge so lange eine Lösung von mit etwas kaustischem Ammon versetztem kohlensauren Ammon (oder auch von reinem kohlensauren Natron) zu, als noch ein Niederschlag entsteht; lasse absitzen, decantire 5 bis 6 Mal, bringe den Niederschlag auf ein Filter, wasche aus, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, reibe alsdann den Niederschlag mit Wasser zu einer dicklichen Milch an und hebe diese zum Gebrauche auf. Dass sie vor demselben aufgeschüttelt werden muss, bedarf nicht der Erwähnung.

Prüfung. Aus der salzsauren Lösung des kohlensauren Baryts muss durch reine Schwefelsäure alles Feuerbeständige gefällt werden (vergl. Aetzbaryt).

Anwendung. Der kohlensaure Baryt zersetzt manche Metalloxydauflösungen, z. B. die des Eisenoxyds, der Thonerde, vollständig, so zwar, dass sich alles Oxyd als Hydrat und basisches Salz niederschlägt, während andere Metallsalze durch denselben nicht gefällt werden. Er bietet daher ein Mittel, jene von diesen zu scheiden, und ist zur Trennung

des Eisenoxyds und der Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia u. s. w. ein ausgezeichnetes Mittel. Man beachte nur, dass die Salze keine schwefelsauren sein dürfen, denn aus solchen werden auch die letzteren Basen durch kohlensauren Baryt gefällt.

§. 59.

4. Schwefelsaurer Kalk (CaO, SO_3, krystallisirt $CaO, SO_3 + 2$ aq.).

Bereitung. Man digerire und schüttele gepulverten krystallisirten Gyps (Marienglas) längere Zeit mit Wasser, lasse absitzen und bewahre die klare Flüssigkeit zum Gebrauche auf.

Anwendung. Der schwefelsaure Kalk bietet — als ein schwer lösliches Salz — ein bequemes Mittel dar, wenn es sich darum handelt, eine in bestimmter Art verdünnte Lösung eines Kalksalzes oder eines schwefelsauren Salzes anzuwenden. Als verdünnte Kalksalzlösung wendet man ihn an zur Entdeckung der Oxalsäure, als verdünnte Lösung eines schwefelsauren Salzes aber bietet er ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung des Baryts, Strontians und Kalks.

§. 60.

5. Chlorcalcium ($CaCl$, krystallisirt $CaCl + 6$ aq.).

Bereitung. Man verdünne 1 Thl. rohe Salzsäure mit 6 Thln. Wasser, trage Marmor oder Kreide ein, bis ein Theil ungelöst bleibt, füge etwas Kalkhydrat und dann so lange Schwefelwasserstoffwasser zu, bis eine abfiltrirte Probe durch Schwefelammonium nicht mehr verändert wird. Man lasse bei Luftabschluss 12 Stunden in gelinder Wärme stehen, filtrire, neutralisire genau, concentrire durch Abdampfen, lasse krystallisiren. Die Krystalle lasse abtropfen und löse 1 Thl. derselben in 5 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Chlorcalciumlösung muss neutral sein, darf von Schwefelammonium nicht gefärbt oder gefällt werden und mit Kali- oder Kalkhydrat vermischt kein Ammoniak entbinden.

Anwendung. Das Chlorcalcium wirkt ähnlich dem Chlorbaryum und findet auch eine analoge Anwendung. Wird nämlich dieses zur Gruppentheilung der unorganischen Säuren gebraucht, so dient jenes zur Gruppenunterscheidung bei den organischen Säuren, indem es einen Theil derselben nicht niederschlägt, einen anderen aber fällt. Wie bei den Barytniederschlägen, so geben auch bei den unlöslichen Kalksalzen die Bedingungen, unter welchen sie niedergeschlagen werden, Mittel zu weiterer Unterscheidung der Säuren an die Hand.

§. 61.

6. Schwefelsaure Magnesia (MgO, SO_3, krystallisirt $MgO, SO_3, HO + 6$ aq.).

Bereitung. Man löse käufliches Bittersalz, welches — im Falle es nicht völlig rein sein sollte — umzukrystallisiren ist, in 10 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Die schwefelsaure Magnesia muss neutral reagiren. Ihr mit einer genügenden Menge Chlorammonium versetzte Lösung darf durch reines, durch kohlensaures und durch oxalsaures Ammon, sowie durch Schwefelammonium im Laufe einer halben Stunde nicht getrübt oder gefärbt werden.

Anwendung. Die schwefelsaure Magnesia dient fast ausschliesslich zur Erkennung der Phosphorsäure und Arsensäure, da sie aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze bei Gegenwart von Salmiak und Ammon fast unlösliche, in ihrem Verhalten sehr charakteristische Doppelsalze (basisch-phosphorsaure, beziehungsweise basisch-arsensaure Ammon-Magnesia) fällt. Die schwefelsaure Magnesia wird ausserdem zur Prüfung des Schwefelammoniums gebraucht (s. §. 38).

c. Salze der Oxyde der Schwermetalle.

§. 62.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_3, krystallisirt $FeO, SO_3, HO + 6$ aq.).

Bereitung. Man erwärme eine überschüssige Menge rostfreier Nägel oder Eisendrahtes mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die hinlänglich eingeengte Lösung, setze ihr einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und lasse erkalten. Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser, welchem man sehr wenig Schwefelsäure zusetzt, abgewaschen, alsdann getrocknet und aufbewahrt. Sehr gut lässt sich das schwefelsaure Eisenoxydul auch aus der Lösung bereiten, welche man bei der Entwickelung des Schwefelwasserstoffs durch Behandlung von Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure erhält.

Prüfung. Das schwefelsaure Eisenoxydul muss schön blassgrüne Krystalle darstellen. Solche, welche durch Lufteinwirkung mehr oder weniger oxydirt sind und beim Behandeln mit Wasser unter Zurücklassung basisch schwefelsauren Eisenoxyds eine bräunlich gelbe Lösung liefern, sind zu verwerfen. — Die Lösung des Eisenvitriols darf, nach Zusatz von etwas Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht schwärzlich gefärbt oder gefällt werden.

Anwendung. Das schwefelsaure Eisenoxydul hat eine grosse Nei-

gung in schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, also Sauerstoff aufzunehmen. Es wirkt daher als ein kräftiges Reductionsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Reduction der Salpetersäure, aus welcher es Stickstoffoxyd abscheidet, indem es ihr 3 Aeq. Sauerstoff entzieht. Da diese Zersetzung von dem Entstehen einer ganz eigenthümlichen, intensiv braunschwarz gefärbten Verbindung des Stickoxyds mit unzersetztem Eisenoxydulsalz begleitet wird, so ist die genannte Reaction zur Entdeckung der Salpetersäure eine besonders charakteristische und empfindliche. Das schwefelsaure Eisenoxydul dient ausserdem zur Entdeckung der Ferridcyanwasserstoffsäure, mit der es eine Art Berlinerblau erzeugt, und zur Ermittelung des Goldes, welches dadurch aus seinen Lösungen metallisch gefällt wird.

§. 63.

2. Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_3$).

Bereitung. Man erwärme in einem Kolben eine Mischung von 10 Thln. Wasser und 1 Thl. reiner Salzsäure mit kleinen eisernen Nägeln, bis sich auch bei Ueberschuss letzterer kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die Lösung in einen anderen Kolben, leite so lange unter öfterem Umschütteln Chlorgas ein, bis eine Probe von Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau gefällt wird, erwärme, bis der Ueberschuss des Chlors entwichen ist, verdünne bis zum 20fachen Gewichte des gelösten Eisens und hebe zum Gebrauche auf.

Prüfung. Die Eisenchloridlösung darf keine überschüssige Säure enthalten, eine Probe derselben muss also, beim Umrühren mit einem in Salmiakgeist getauchten Stäbchen, einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag geben. Ferridcyankalium darf sie nicht blau färben.

Anwendung. Das Eisenchlorid dient zur weiteren Gruppentheilung der durch Chlorcalcium nicht fällbaren organischen Säuren, da es mit benzoësauren und bernsteinsauren Salzen Niederschläge erzeugt, essigsaure und ameisensaure Salze aber nicht fällt. Die neutralen Eisenoxydsalze dieser letzteren Säuren lösen sich mit intensiv rother Farbe in Wasser, es giebt daher das Eisenchlorid auch zu ihrer Erkennung ein brauchbares Mittel ab. — Ueber die Anwendung desselben zur Zerlegung phosphorsaurer alkalischer Erden, wozu es ausserordentlich geeignet ist, vergl. Phosphorsäure im Abschnitt III. Das Eisenchlorid dient endlich zur Entdeckung der Ferrocyanwasserstoffsäure, mit der es Berlinerblau erzeugt.

§. 64.

3. Salpetersaures Silberoxyd (AgO, NO_5).

Bereitung. Man löse reines Silber in reiner Salpetersäure, verdampfe die Auflösung zur Trockne und löse 1 Thl. des Salzes in 20 Thln. Wasser auf.

[illegible]

[illegible] das äpfelsaure Bleioxyd

§. 66.

5. Salpetersaures Quecksilberoxydul (Hg_2O, NO_5, krystallisirt Hg_2O, $NO_5 + 2$ aq.).

Bereitung. Man übergiesst in einer Porzellanschale 1 Thl. reines uecksilber mit 1 Thl. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., lässt 24 unden an einem kühlen Orte stehen, trennt die entstandenen Krystalle von m ungelösten Quecksilber und der Mutterlauge und löst sie in Wasser, m man $^1/_{16}$ Salpetersäure zugesetzt hat, durch Abreiben in einer Reibhale. Die filtrirte Lösung bewahre in einer Flasche auf, deren Boden it Quecksilber bedeckt ist.

Prüfung. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls muss it verdünnter Salzsäure einen starken weissen Niederschlag von Queckilberchlorür geben. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit soll mit Schwefelvasserstoff keinen oder nur einen geringen schwarzen Niederschlag Quecksilbersulfid) liefern.

Anwendung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wirkt dem entsprechenden Silbersalze analog. Es schlägt erstens viele Säuren nieder, insbesondere die Wasserstoffsäuren, und es dient zweitens zur Erkennung mehrerer leicht oxydirbarer Körper, z. B. der Ameisensäure, da die Oxydation derselben auf Kosten des Sauerstoffs des Quecksilberoxyduls von der sehr charakteristischen Ausscheidung metallischen Quecksilbers begleitet ist.

§. 67.

6. Quecksilberchlorid ($Hg\,Cl$).

Es kommt im Handel hinlänglich rein vor. Zum Gebrauche löse man 1 Thl. in 16 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Quecksilberchlorid bringt mit verschiedenen Säuren, z. B. mit der Jodwasserstoffsäure, eigenthümlich gefärbte Niederschläge hervor, und kann somit zu ihrer Erkennung benutzt werden. — Wichtig ist seine Anwendung zur Entdeckung des Zinns, wenn solches als Chlorür in Lösung ist. Die kleinste Menge des letzteren veranlasst nämlich beim Zugiessen von überschüssigem Quecksilberchlorid eine Ausscheidung von in Wasser unlöslichem Quecksilberchlorür. In ähnlicher Weise dient das Quecksilberchlorid auch zur Entdeckung der Ameisensäure.

§. 68.

7. Schwefelsaures Kupferoxyd (CuO, SO_3, krystallisirt CuO, SO_3, $HO + 4$ aq.).

Bereitung. Sehr reinen Kupfervitriol erhält man aus dem in der Retorte bleibenden Rückstande von der Bereitung des schwefligsaureu

unter Mitwirkung von Wasser in Oxyde. Diese Oxydationen geben sich gewöhnlich durch eine Ausscheidung regulinischen Goldes in Form eines braunschwarzen Pulvers zu erkennen. Im Gange der Analyse dient das Goldchlorid nur zur Erkennung des Zinnoxyduls, in dessen Lösungen es eine purpurrothe Färbung oder Fällung erzeugt.

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

§. 73.

1. Reagenspapiere: α. Blaues Lackmuspapier.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Theilen Wasser, filtrirt, theilt die intensiv blaue Flüssigkeit in 2 Theile, sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstabe umrührt bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, giesst Alles in eine Schale und zieht Streifen feinen, ungeleimten Papiers durch die Tinctur. Zum Trocknen hängt man die Streifen an Fäden auf. Das Lackmuspapier muss gleichmässig, weder zu hell noch zu dunkel gefärbt sein.

Anwendung. Das Lackmuspapier dient zur Entdeckung freier Säure in einer Flüssigkeit, indem dadurch seine blaue Farbe in Roth übergeführt wird. — Dieselbe Umwandlung erleidet es übrigens auch durch die löslichen neutralen Salze der meisten schweren Metalloxyde, was wohl zu beachten ist.

β. Geröthetes Lackmuspapier.

Bereitung. Man rührt blaue Lackmustinctur wiederholt mit einem in verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchen um, bis ihre Farbe eben deutlich roth geworden. Mit dieser Tinctur tränkt man sodann Papierstreifen. Sie müssen nach dem Trocknen deutlich roth sein.

Anwendung. Reine Alkalien und alkalische Erden, ebenso die Schwefelverbindungen ihrer Metalle, kohlensaure Alkalien, wie auch die löslichen Salze einiger anderer schwacher Säuren, namentlich der Borsäure, stellen die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es dient daher zur Erkennung dieser Körper im Allgemeinen.

γ. Georginenpapier.

Bereitung. Die violetten Corollenblätter der *Georgina purpurea* kocht man mit Wasser, oder digerirt sie mit Weingeist und tränkt mit der er-

haltenen Tinctur Papierstreifen. Man muss die Flüssigkeit gerade so concentrirt wählen, dass das Papier nach dem Trocknen eine schön blauviolette, nicht zu dunkle Farbe hat. Fällt es zu roth aus, so setzt man der Tinctur ein Minimum Ammon zu.

Anwendung. Das Georginenpapier wird von Säuren roth, von Alkalien schön grün gefärbt. Es ist daher zum Gebrauche sehr bequem, indem es sowohl das blaue als das geröthete Lackmuspapier ersetzt. Bei guter Bereitung ist es sowohl auf Säuren als Alkalien äusserst empfindlich. Concentrirte Lösungen ätzender Alkalien färben es gelb, indem sie den Farbestoff zerstören.

δ. Curcumapapier.

Bereitung. Man digerirt und erwärmt einen Theil zerstossener Curcumawurzel mit 6 Thln. schwachen Weingeistes und tränkt mit der filtrirten Tinctur Streifen von feinem Papier. Das Curcumapapier muss nach dem Trocknen eine schön gelbe Farbe haben.

Anwendung. Es dient ebenso wie das rothe Lackmuspapier und das Georginenpapier zur Entdeckung freier Alkalien u. s. w., indem durch dieselben seine gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird. Es ist nicht so empfindlich wie die anderen Reagenspapiere, die Farbenveränderung ist aber sehr charakteristisch und kann bei manchen gefärbten Flüssigkeiten besonders gut wahrgenommen werden, daher das Curcumapapier nicht gut zu entbehren ist. Bei Prüfungen mit demselben ist zu berücksichtigen, dass auch einige Körper, welche nicht zu den oben (beim gerötheten Lackmuspapier) angeführten gehören, z. B. die Borsäure, seine gelbe Farbe (namentlich beim Trocknen) in Braunroth verwandeln. Zur Entdeckung der letzteren bietet es ein ausgezeichnetes Mittel dar.

Alle Reagenspapiere werden in Streifchen zerschnitten und in gut verschlossenen Kästchen oder mit schwarzem Papier umklebten Gläsern aufbewahrt, denn bei dauerndem Lichteinflusse bleichen sie.

§. 74.

2. Indigolösung.

Bereitung. Man trägt in 4 bis 6 Thle. rauchende Schwefelsäure 1 Thl. fein zerriebenen Indigo unter gutem Umrühren langsam und in kleinen Portionen ein. Die Säure färbt sich durch die dem Indigoblau beigemengten Stoffe erst bräunlich, wird aber dann tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des Indigblaues zerstört wird; es ist daher beim Auflösen grösserer Portionen eine Abkühlung des Mischgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser räthlich. — Wenn aller Indigo eingetragen ist, bedeckt man das Gefäss, lässt es 48 Stunden lang stehen, giesst seinen Inhalt in die 20fache Menge Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

Anwendung. Indigo wird beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt. ilden sich Oxydationsproducte von gelber Farbe. Er dient daher Entdeckung der Salpetersäure. — Nicht minder geeignet ist die golösung zur Entdeckung der Chlorsäure und des freien Chlors.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

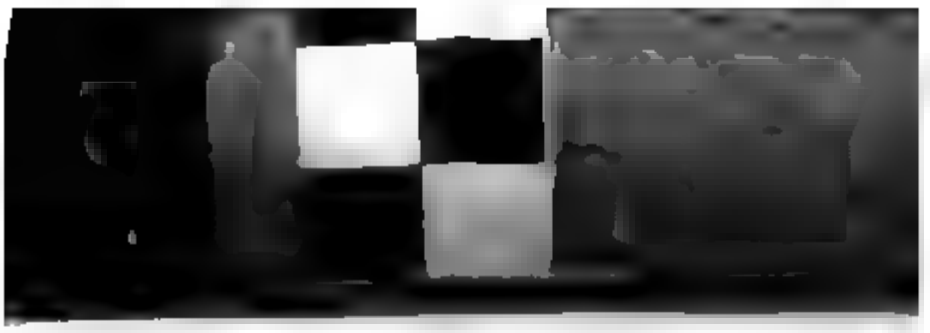
I. Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.

§. 75.

1. Mischung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ($NaO, CO_2 + KO, CO_2$).

Bereitung. Man digerire 10 Thle. gepulverten gereinigten Weinstein mit 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure unter öfterem Umrühren einige Stunden lang im Wasserbade, bringe die Masse auf einen nur in der Spitze mit einem kleinen Filter versehenen Trichter, lasse abtropfen, bedecke mit einer mit aufstehenden Rändern versehenen runden Scheibe langsam filtrirenden Papiers und wasche, indem man auf dieses wiederholt kleine Portionen kalten Wassers giesst, aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. — Den so von Kalk (und Phosphorsäure) befreiten Weinstein trocknet man. — Man stelle sich ferner reinen Salpeter dar, indem man käuflichen in der Hälfte seines Gewichtes Wasser in der Siedhitze löst, die Lösung durch ein in einem erwärmten Porzellantrichter enthaltenes Colatorium in eine Porzellan- oder Steinzeugschale filtrirt und sie bis zum Erkalten mit einem reinen Holz- oder Porzellanspatel fleissig umrührt. Das Krystallmehl bringt man auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter, lässt abtropfen, drückt fest, ebnet die Oberfläche, bedeckt sie mit einer doppelten Scheibe schlecht filtrirenden Papiers mit aufstehenden Rändern und giesst so lange Wasser in kleinen Portionen und geeigneten Zeitabschnitten auf, bis das abtröpfelnde Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. — Man entleert alsdann den Inhalt des Trichters in eine Porzellanschale, trocknet ihn darin und zerreibt die Masse zu feinem Pulver.

Man menge jetzt 2 Thle. des reinen Weinsteins mit 1 Thl. des reinen Salpeters, trage das völlig trockne Gemenge portionenweise in einen blankgescheuerten, zum gelinden Glühen erhitzten gusseisernen Topf und erhitze denselben nach geschehener Verpuffung stark, bis eine vom Rande genommene Probe mit Wasser eine ganz farblose Lösung liefert. — Die verkohlte Masse zerreibe mit Wasser, filtrire, wasche etwas aus und ver-



mpfe die Lösung in einer Porzellan-, besser Silberschale, bis sie sich t einer bleibenden Salzhaut bedeckt. Man lässt jetzt unter beständigem nrühren abkühlen, bringt die Krystalle des kohlensauren Kalis auf ien Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht ein wenig aus, bringt die ystalle in einer Silber- oder Porzellanschale zur staubigen Trockne d hebt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Die Mutterige liefert, verdampft, ein Spuren von Thonerde und Kieselsäure entltendes, zu sehr vielen Zwecken ganz brauchbares Präparat.

Von dem erhaltenen reinen kohlensauren Kali mische 13 Thle. genau t 10 Thln. reinem, wasserfreiem kohlensauren Natron und bewahre das mmenge in gut verschlossenem Glase auf. — Direct lässt sich die fraghe Mischung bereiten, indem man 20 Thle. reinen Weinstein mit 9 Thln. nem salpetersauren Natron verpufft und die wie oben gewonnene Lauge r Trockne verdampft, oder auch indem man reines weinsteinsaures ıtron-Kali glüht, die kohlige Masse mit Wasser auszieht und die wasserlle Lösung zur Trockne verdampft. — Die Prüfung des Salzes ist wie › des kohlensauren Natrons (§. 44) vorzunehmen.

Anwendung. Wird Kieselsäure oder eine kieselsaure Verbindung mit va 4 Thln., also mit einem Ueberschuss, von kohlensaurem Kali oder ıtron geschmolzen, so bildet sich, indem Kohlensäure unter Aufbrausen tweicht, basisch kieselsaures Alkali, welches als eine in Wasser lösliche rbindung von etwa ausgeschiedenen Metalloxyden getrennt werden nn, und aus dem Salzsäure die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. — hmelzt man ein fixes kohlensaures Alkali mit schwefelsaurem Baryt, rontian oder Kalk zusammen, so entstehen kohlensaure alkalische Er- n und schwefelsaures Alkali, in welchen Verbindungen jetzt sowohl die se als die Säure der früher unlöslichen Salze mit Leichtigkeit erkannt rden kann. — Wir bedienen uns jedoch zum Aufschliessen der unlöshen kieselsauren und schwefelsauren Verbindungen weder des kohlenıren Kalis noch des kohlensauren Natrons, sondern obengedachter Miıung beider, weil diese einen weit niedrigeren Schmelzpunkt als ihre den Bestandtheile hat und so ein Aufschliessen der erwähnten Verıdungen über der Berzelius'schen Lampe oder der einfachen Gasıpe leicht möglich macht. Das Aufschliessen mit den kohlensauren kalien wird, wenn keine reducirbaren Metalloxyde zugegen sind, stets Platintiegel vorgenommen.

§. 76.

2. Barythydrat (Ba O, H O).

Bereitung. Man erhitzt die nach §. 32 erhaltenen Barytkrystalle in er Silber- oder Platinschale bei gelinder Hitze, bis alles Krystallwasser getrieben ist, zerreibt die zurückbleibende weisse Masse und hebt sie n Gebrauche in einem wohl verschlossenen Glase auf.

Anwendung. Das Barythydrat schmilzt in gelinder Rothglühhitze,

ohne sein Wasser zu verlieren. — Schmelzt man nun durch Säuren zersetzbare kieselsaure Verbindungen mit etwa ihrem vierfachen G wichte Barythydrat zusammen, so bilden sich durch Säuren zersetzb basisch kieselsaure Verbindungen. Behandelt man daher die schmolzene Masse mit Wasser und Salzsäure, verdampft die Lös zur Trockne und digerirt den Rückstand mit Salzsäure, so bleibt Kieselsäure zurück, die Oxyde kommen als Chlormetalle in Lösung. Man bedient sich des Barythydrats zum Aufschliessen, wenn man kie saure Verbindungen auf Alkalien prüfen will. — Es verdient dem zu gl chem Behufe anwendbaren kohlensauren oder salpetersauren Baryt vor zogen zu werden, weil dabei nicht wie bei jenem eine sehr hohe Te peratur erfordert, noch wie bei diesem durch in der Masse sich wickelndes Gas ein Spritzen veranlasst wird. — Das Aufschliessen Barythydrat geschieht in Silber- oder Platintiegeln.

§. 77.

3. Fluorcalcium (Ca Fl).

Man wähle möglichst reinen, namentlich von Alkalien freien Fl spath, pulvere ihn fein und hebe ihn zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das Fluorcalcium dient bei gleichzeitiger Anwend von Schwefelsäure zur Zerlegung von in Säuren unlöslichen Silica und zwar hauptsächlich zur Nachweisung der darin enthaltenen Alkal Vergl. Kieselsäure im dritten Abschnitte.

§. 78.

4. Salpetersaures Natron (NaO, NO_5).

Bereitung. Man neutralisire reine Salpetersäure mit reinem kohle sauren Natron genau und verdampfe zur Krystallisation. Die erhalte Krystalle trockne scharf und hebe sie zerrieben auf.

Prüfung. Eine Lösung des salpetersauren Natrons darf weder dur Silber- noch durch Barytlösung getrübt, noch durch kohlensaur Natron gefällt werden.

Anwendung. Das salpetersaure Natron dient, indem es beim Erhitz mit verbrennlichen Substanzen Sauerstoff an dieselben abgiebt, als e sehr kräftiges Oxydationsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsäc lich zur Ueberführung mehrerer Schwefelmetalle, besonders des Schwefe zinns, Schwefelantimons und Schwefelarsens, in Oxyde und Säuren; ferner zur schnellen und vollständigen Verbrennung organischer Körp Zur Erreichung des letzteren Zweckes verdient das durch Sättigung v Salpetersäure mit kohlensaurem Ammon zu erhaltende salpetersaure Ar mon zuweilen den Vorzug.

II. Löthrohrreagentien.

§. 79.

1. Kohlensaures Natron (NaO, CO_2).

Bereitung. Siehe oben §. 44.

Anwendung. Das kohlensaure Natron dient uns erstens zur Begünstigung der Reduction oxydirter Körper durch die innere Löthrohrflamme. Indem dasselbe schmilzt, bringt es die Oxyde mit der Kohlenunterlage in innigste Berührung und gestattet der Löthrohrflamme mit allen Theilen der Probe zusammenzutreffen. Durch seine Materie, durch Umsetzung seiner Bestandtheile wirkt es hierbei mit (nach R. Wagner in Folge der Bildung von Cyannatrium). War die Probe sehr gering, so befindet sich das reducirte Metall oft in den Poren der Kohle. Man gräbt alsdann die um das Grübchen befindlichen Theile desselben mit einem Messer heraus, zerreibt Alles in einem Mörserchen und schlämmt die Kohle von den Metalltheilen ab, welche alsdann, je nach ihrer Natur, als Pulver oder als ausgeplattete Flitterchen sichtbar werden.

Das kohlensaure Natron wirkt zweitens als Auflösungsmittel. Zur Prüfung, ob Körper darin löslich sind, bedient man sich am liebsten des Platindrahts als Unterlage. Von den Basen lösen sich nur wenige in schmelzendem kohlensauren Natron, die Säuren hingegen werden leicht gelöst. — Das kohlensaure Natron dient ferner als Zersetzungs- und Aufschliessungsmittel, und zwar vorzüglich für unlösliche schwefelsaure Salze, mit welchen es die Säure tauscht, wobei gleichzeitig eine Reduction des gebildeten schwefelsauren Natrons zu Schwefelnatrium stattfindet; für Schwefelarsen, mit dem es sich beim Zusammenschmelzen zu Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenig- oder arsensaurem Natron umsetzt und dasselbe also in eine Form bringt, in der es durch Wasserstoff reducirbar ist. — Zur Entdeckung des Mangans ist endlich das kohlensaure Natron das empfindlichste Reagens auf trocknem Wege, indem es, mit einer Mangan enthaltenden Substanz in der äusseren Flamme zusammengeschmolzen, in Folge der Entstehung mangansauren Natrons eine grüne, unklare Perle bildet.

§. 80.

2. Cyankalium (KCy).

Seine Bereitung siehe oben §. 52.

Anwendung. Das Cyankalium ist auf trocknem Wege ein so starkes Reductionsmittel, dass es in seiner Wirkung fast alle übrigen übertrifft, und zwar scheidet es nicht nur aus den meisten Sauerstoffverbindungen, sondern auch aus Schwefelverbindungen die Metalle ab, indem sich im ersteren Falle durch Sauerstoffaufnahme cyansaures Kali, im letzteren durch

Aufnahme von Schwefel Schwefelcyankalium bildet. Es lassen sich durch ses Reagens aus Körpern, wie antimonige Säure, Schwefelantimon, Eisen u. s. w., auf die leichteste Weise (gewöhnlich schon im Porzellantiegel der Weingeistlampe) regulinische Metalle darstellen. Ihre Abscheidung wird durch die Leichtflüssigkeit des Cyankaliums sehr begünstigt. In Analyse ist es uns von ganz besonderer Wichtigkeit zur Reduction Zinnoxyd, von Antimonsäure und namentlich von Schwefelarsen: Nähere siehe im Abschnitt III. — Als Löthrohrreagens ist das Cyanka ebenfalls sehr wichtig. Seine Wirkung ist höchst energisch. Körper. Zinnoxyd, Schwefelzinn u. s. w., welche, um mit Soda reducirt zu den, schon einer guten Flamme bedürfen, reduciren sich mit Cyanka mit grösster Leichtigkeit. Man wendet bei Löthrohrversuchen immer Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium an, da das C kalium allein zu leicht schmilzt. Dieses Gemenge hat ausser dem Vor einer kräftigeren Wirkung vor dem kohlensauren Natron noch der aus, dass es sich äusserst leicht in die Kohle zieht, so dass die Me kügelchen in grösster Reinheit sichtbar werden.

§. 81.

3. Doppelt- borsaures Natron (Borax) ($NaO, 2BO_3$, kryst. + 10 aq.).

Man prüfe käuflichen Borax, ob seine Lösung durch kohlensau Natron gefällt wird, oder ob in derselben nach Zusatz von Salpeters durch Baryt- oder Silberlösung Niederschläge entstehen. Bewirken angegebenen Reagentien keine Veränderung, so ist der Borax rein, steht durch eins oder das andere eine Trübung oder Fällung, so muss umkrystallisirt werden. Den reinen krystallisirten Borax erhitze man einem Platintiegel gelinde, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, reibe denselben und hebe ihn zum Gebrauch auf.

Anwendung. Die Borsäure zeigt, wenn sie schmelzend mit Oxyd in Berührung kommt, eine grosse Verwandtschaft zu denselben. Sie verbindet sich daher erstens direct mit Oxyden, zweitens treibt sie min starke Säuren aus ihren Salzen aus, und drittens disponirt sie Met Schwefel- und Haloidverbindungen bei Mitwirkung der äusseren Löthro flamme zur Oxydation, um sich mit den Oxyden verbinden zu können. — Die gebildeten borsauren Oxyde schmelzen meistens schon an und sich, sie schmelzen aber weit leichter mit borsaurem Natron zusamm indem dasselbe entweder nur als Flussmittel oder durch Bildung Doppelsalzen wirkt. — Im sauren borsauren Natron haben wir erstl freie Borsäure, zweitens borsaures Natron, wir haben demnach da beide Bedingungen vereinigt, wodurch, wie angeführt, Oxyde, Sulphure Metalle u. s. w. zur Auflösung und Schmelzung gebracht werden, u es ist daher der Borax für uns als Löthrohrreagens von grösster Wi tigkeit. Als Unterlage wählt man bei seinem Gebrauche meistens P tindraht, macht zu dem Ende das Oehr desselben feucht oder glühen taucht es in das Boraxpulver und bringt in die äussere Flamme, wodur

man eine farblose Perle erhält. An diese befestigt man nun, indem man sie noch heiss, oder indem man sie befeuchtet mit der Probe in Berührung bringt, ein wenig derselben, setzt nunmehr der Löthrohrflamme aus und beobachtet die Erscheinungen. Folgende Punkte sind dabei besonders ins Auge zu fassen: erstens, ob sich der Körper zur klaren Perle löst oder nicht, und ob eine klare Perle beim Erkalten ihre Durchsichtigkeit behält oder nicht; — zweitens, ob eine solche Perle eine bestimmte Farbe zeigt, was in vielen Fällen, z. B. beim Kobalt, zur augenblicklichen, sicheren Erkennung führt, — und drittens, ob die Perlen in äusserer und innerer Flamme gleiches oder verschiedenes Verhalten zeigen. Erscheinungen letzterer Art sind von dem Uebergange höherer Oxydationsstufen in niederere oder auch in Metall abhängig und für einzelne Körper besonders bezeichnend.

§. 82.

4. Phosphorsaures Natron-Ammon (Phosphorsalz) (PO_5, NaO, NH_4O, HO, krystallisirt + 8 aq.).

Bereitung. a. Man erhitzt 6 Thle. phosphorsaures Natron und 1 Thl. reinen Salmiak mit 2 Thln. Wasser zum Sieden und lässt erkalten. Die Krystalle des Doppelsalzes, welche man dadurch erhält, reinigt man, unter Zufügung von etwas Ammonflüssigkeit, durch Umkrystallisiren von dem ihnen anhängenden Chlornatrium. Man trocknet sie alsdann und bewahrt sie zerrieben auf.

b. Man versetzt von zwei gleichen Theilen reiner gewöhnlicher Phosphorsäure den einen mit Natronlauge, den andern mit wässerigem Ammon, bis beide Flüssigkeiten sehr deutlich alkalisch reagiren, mischt sie zusammen und bringt zur Krystallisation.

Prüfung. Das Phosphorsalz löst sich in Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Der darin durch salpetersaures Silberoxyd entstehende gelbe Niederschlag muss sich in Salpetersäure klar lösen. Am Platindraht geschmolzen muss das Phosphorsalz eine klare und farblose Perle liefern.

Anwendung. Wird phosphorsaures Natron-Ammon erhitzt, so entweicht zuerst das Krystallwasser und das Ammon, es bleibt saures pyrophosphorsaures Natron (PO_5, NaO, HO), bei stärkerem Erhitzen entweicht auch das letzte Aeq. Wasser und es bleibt leicht schmelzbares metaphosphorsaures Natron (PO_5, NaO). Die Wirkung des Phosphorsalzes ist der des sauren borsauren Natrons ganz analog. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass die Gläser, welche es mit vielen Körpern bildet, schöner und deutlicher gefärbt sind als die des Boraxes, so wird es diesem in vielen Fällen als Auflösungs- und Flussmittel vorgezogen. — Bei Anwendung des Phosphorsalzes bedient man sich ebenfalls des Platindrahtes als Unterlage, wobei zu berücksichtigen, dass man das Oehr desselben klein und schmal machen muss, widrigenfalls die Perle nicht daran haftet. Man verfährt im Uebrigen, wie beim Borax angegeben ist.

§. 83.

5. Salpetersaures Kobaltoxydul (CoO, NO_5, krystallisirt + 5 aq.).

Bereitung. Man schmelzt in einem hessischen Tiegel 3 Thle. saures schwefelsaures Kali und trägt in kleinen Portionen 1 Thl. fein gepulvertes gut geröstetes Kobalterz (möglichst reinen Zaffer) ein. Die Masse verdickt sich und wird teigartig; man erhitzt sie dann stärker, bis sie wieder flüssiger wird, und setzt das Erhitzen so lange fort, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, und die Masse daher keine weissen Nebel mehr ausstösst. Man nimmt sie jetzt mittelst eines eisernen Löffels oder Spatels heraus, pulvert sie nach dem Erkalten, kocht sie mit Wasser, bis das Ungelöste zu einer weichen Masse zerfallen ist, und filtrirt die rosenrothe, von Arsen, Nickel und meist auch von Eisen freie Lösung ab. Man versetze dieselbe mit einer kleinen Menge kohlensaurem Natron, so dass ein wenig kohlensaures Kobaltoxydul niederfällt, koche und filtrire. Die nun eisenfreie Lösung fälle man kochend mit kohlensaurem Natron, wasche den Niederschlag gut aus und bringe ihn noch feucht mit überschüssiger Oxalsäure zusammen. Das rosenrothe oxalsaure Kobaltoxydul wasche gut aus, trockne es und glühe es in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom. Es zerfällt hierbei in Kohlensäure, welche entweicht, und metallisches Kobalt. Letzteres wäscht man erst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus, löst in verdünnter Salpetersäure, behandelt — sofern nöthig — mit Schwefelwasserstoff, filtrirt von etwa gefälltem Schwefelkupfer etc. ab, verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne und löst 1 Thl. des Rückstandes in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Kobaltlösung muss frei von fremden Metallen und namentlich auch von alkalischen Salzen sein; fällt man sie mit Schwefelammonium, so darf das Filtrat — auf Platin verdampft — keinen fixen Rückstand lassen.

Anwendung. Das Kobaltoxydul geht beim Glühen mit einigen unschmelzbaren Körpern eigenthümlich gefärbte Verbindungen ein und kann daher zu ihrer Erkennung dienen. Die Körper, welche dadurch entdeckt werden können, sind Zinkoxyd, Thonerde und Magnesia (siehe Abschnitt III).

§. 84.

6. Chlorsilber ($AgCl$).

Bereitung. Man fällt Silberlösung mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn mit Wasser zu einem dicken Brei an und hebt diesen in einem kleinen Glase auf.

Anwendung. Das Chlorsilber ist in der neuesten Zeit von Gerick-

als Mittel empfohlen worden, die Färbungen deutlicher und dauernder zu machen, welche verschiedene Körper, wenn sie der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt werden, der äusseren ertheilen. Die Erfahrungen Gericke's kann ich nur bestätigen. Die Wirkung des Chlorsilbers beruht darauf, dass es in der Flamme allmählich unter Bildung von Chlorwasserstoff zu Silber reducirt wird und daher eine gewisse Zeit lang zur Entstehung von Chlormetallen, welche bekanntlich von allen Salzen die deutlichsten Flammenfärbungen geben, Veranlassung giebt. — Da Platindrähte durch das reducirte Silber rasch unbrauchbar werden, so wendet man zu diesen Proben dünnen Eisendraht an und zwar jedesmal ein neues Oehr.

Dritter Abschnitt.

Verhalten der Körper zu Reagentien.

§. 85.

Die qualitative Analyse beruht, wie oben erwähnt worden, im Allgemeinen darauf, dass man Versuche macht, die unbekannten Bestandtheile eines Körpers in neue, ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach bekannte Formen überzuführen, um aus diesen alsdann auf die Bestandtheile schliessen zu können. — Mit solchen Versuchen verhält es sich wie überhaupt mit allen Fragen; sie sind um so besser, je gewisser sie zu einem bestimmten Resultate, gleichgültig ob dasselbe positiver oder negativer Natur ist, führen müssen. Wie uns aber eine Frage nicht klüger macht, wenn wir die Sprache, in der uns die Gegenrede wird, nicht verstehen, so kann uns auch ein Versuch nichts nützen, wenn wir die Ausdrucksweise nicht kennen, in welcher die Beantwortung erfolgt, wenn wir also nicht wissen, welcher Schluss daraus zu ziehen ist, im Falle ein Reagens einen Körper unverändert lässt, oder im Falle es beim Zusammentreffen mit demselben einen Niederschlag, eine Färbung oder eine sonstige Erscheinung hervorruft.

Bevor daher zur Analyse selbst geschritten werden kann, ist es unerlässliche Bedingung, dass man die Formen und Verbindungen der Körper, welche dann als bekannt angenommen werden sollen, auch wirklich völlig kenne. Eine solche völlige Bekanntschaft beruht aber erstens auf einem Wissen und Verstehen der Bedingungen, die zum Entstehen der neuen Verbindungen, überhaupt zum Eintreten der verschiedenen Reactionen nothwendig sind, und zweitens auf einer sinnlichen Einprägung der Farbe, Form, überhaupt der physikalischen Eigenschaften, welche die neuen Verbindungen charakterisiren. Es ist daher dieser Abschnitt nicht bloss durchzustudiren, sondern vor Allem auch durchzuexperimentiren.

Um das Verhalten der Körper zu Reagentien kennen zu lehren. v den häufig die Körper einzeln nach einander vorgeführt und ihre rakteristischen Reactionen angegeben. Zweckmässiger für den Anfa dürfte aber die folgende Darstellung erscheinen, welche diejenigen K per, die in vieler Beziehung Analogien zeigen, in Gruppen zusamm fasst und so durch ein Gegenüberstellen der Aehnlichkeiten und Vers denheiten die letzteren so viel wie möglich ins Licht setzt.

A. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale.

§. 86.

Der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalloxyde schicke voraus eine Uebersicht aller. Wir ersehen aus derselben, welche (h in jede Gruppe gehören; warum sie hineingehören, wird aus der spe len Betrachtung der Gruppen hervorgehen.

Erste Gruppe.
Kali, Natron, Ammon, (Lithion).

Zweite Gruppe.
Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Dritte Gruppe.
Thonerde, Chromoxyd, (Beryll-, Thor-, Nor-, Ytter-, Terb Erbin-, Zirkon-Erde, Oxyde des Cers, Lanthanoxyd, Didy oxyd, Titanoxyd und Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure).

Vierte Gruppe.
Oxyde des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, Eisens, (Ura

Fünfte Gruppe.
Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Bleis, Wismuths, Kupfe Cadmiums, (Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums).

Sechste Gruppe.
Oxyde und Säuren des Antimons, Zinns, Arsens, Goldes, Pl tins, (Iridiums, Molybdäns, Tellurs, Wolframs, Vanadins).

Von diesen Metalloxyden kommen nur die gesperrt gedruckten grösserer Menge und weiterer Verbreitung in der uns bekannten Schi des Erdkörpers vor, — nur sie spielen daher eine wichtigere Rolle der Chemie selbst, sowie in den Künsten und Gewerben, in der Lan wirthschaft, der Pharmacie etc., — nur sie sollen daher im Folgend ausführlich behandelt werden. Von den übrigen werde ich die wic tigsten in kürzerer Weise in Anhangs-Abschnitten besprechen, die mi der wichtigen aber ganz weglassen. Das Verhalten der Metalle selb

habe ich nur bei den Körpern angeführt, welche im metallischen Zustande bei analytischen Arbeiten häufiger vorkommen.

§. 87.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon.

Eigenschaften der Gruppe. Die Alkalien sind im reinen (kaustischen) Zustande, als Schwefelverbindungen, als kohlensaure und phosphorsaure Salze in Wasser löslich. Es schlagen sich daher dieselben weder im reinen, noch im kohlensauren oder phosphorsauren Zustande gegenseitig nieder, noch werden sie durch Schwefelwasserstoff unter irgend einer Bedingung gefällt. — Die Lösungen der reinen Alkalien sowohl als die ihrer Schwefelverbindungen und kohlensauren Salze bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcumapapier im höchsten Grade.

Besondere Reactionen.

§. 88.

a. Kali (KO).

1. Das Kali, sein Hydrat und seine Salze sind in schwacher Glühhitze nicht flüchtig. Das Kali und sein Hydrat zerfliessen an der Luft. Die entstehenden ölartigen Flüssigkeiten erharten nicht durch Anziehen von Kohlensäure.

2. Die Kalisalze lösen sich fast alle leicht in Wasser. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die neutralen Kalisalze mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht. Kohlensaures Kali krystallisirt (in Verbindung mit 2 Aeq. Wasser) schwierig, zerfliesst an der Luft. Schwefelsaures Kali enthält kein Wasser, verändert sich an der Luft nicht.

3. *Platinchlorid* erzeugt in den neutralen und sauren Lösungen der Kalisalze einen gelben, krystallinischen, schweren Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ($KCl, PtCl_2$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. — Der Niederschlag besteht aus unter dem Mikroskop erkennbaren Oktaëdern. Alkalische Lösungen sind vor Zusatz des Platinchlorids mit Salzsäure anzusäuern. In Wasser ist der Niederschlag schwer löslich, freie Säuren erhöhen seine Löslichkeit nicht erheblich, Alkohol löst ihn nicht. Es zeigt daher das Platinchlorid Kalisalze mit ganz besonderer Schärfe an, wenn dieselben in Weingeist gelöst sind. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann mit we-

nig Wasser (besser noch mit Weingeist, wenn keine darin unlösl. Substanzen vorhanden sind) übergiesst, wobei das Kaliumplatinchl. ungelöst zurückbleibt. Man hüte sich vor der Verwechselung dess. mit Ammoniumplatinchlorid (§. 90. 4).

4. *Weinsteinsäure* erzeugt in neutralen oder alkalischen Auflösun. der Kalisalze (in welchem letzteren Falle das Reagens bis zur stark sa. Reaction zuzusetzen ist) einen weissen, sich schnell zu Boden setzen. körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsau. Kali ($KO, HO.C_8H_4O_{10}$), und zwar in concentrirten Lösungen sogl. in verdünnteren oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösun. werden gar nicht gefällt. Heftiges Umschütteln oder Umrühren . Flüssigkeit befördert das Entstehen des Niederschlages bedeutend. Alkalien und freie Mineralsäuren lösen denselben auf, in kaltem Wa. ist er schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heissem. Will man s. Lösungen mit Weinsteinsäure auf Kali prüfen, so muss die freie S. erst, wenn thunlich, durch Abdampfen und Glühen verjagt, oder s durch Zusatz von reinem oder kohlensaurem Natron neutralisirt wer.

Mit noch besserem Erfolge als die freie Weinsteinsäure wendet r. das *saure weinsteinsaure Natron* an. Die Reaction tritt mit dens. Erscheinungen ein, ist aber empfindlicher, weil bei ihr das Natron. der mit dem Kali verbunden gewesenen Säure entsteht, während bei . wendung der freien Weinsteinsäure das Hydrat jener Säure auf. welches die Fähigkeit des vorhandenen Wassers, saures weinsteinsau. Kali zu lösen, erhöht und so der Ausscheidung des letzteren entgegenwi. ($KO, NO_5 + NaO, HO.C_8H_4O_{10} = KO, HO.C_8H_4O_{10} + NaO, N$

5. Werden Kalisalze (am besten Chlorkalium) mittelst eines Pla. drahts in die Spitze der inneren *Löthrohrflamme* gehalten, so färbt s die äussere Flamme violett. Bei phosphorsaurem und borsaurem K ist die Reaction kaum bemerkbar. Gegenwart von Natronsalz verde sie gänzlich. Decrepitirende Salze zerreibt man und befestigt sie . etwas Wasser am Platindraht. — Zusatz von Chlorsilber begünstigt salpetersaurem, kohlensaurem etc. Kali die Reaction (§. 84).

6. Erhitzt man ein Kalisalz (am besten Chlorkalium) mit we. Wasser, setzt (mit farbloser Flamme brennenden) *Alkohol* zu, erh. diesen und zündet ihn an, so erscheint die Flamme violett. Anwes. heit von Natron lässt auch diese Reaction nicht bemerken.

§. 89.

b. Natron (NaO).

1. Das Natron, sein Hydrat und seine Salze zeigen im Allgemei. dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Kaliverbindungen. Die be. Zerfliessen des Natrons an der Luft entstehende ölartige Lösung erhar. bald wieder durch Aufnahme von Kohlensäure. — Das kohlensaure N. tron krystallisirt leicht. Die Krystalle ($NaO, CO_2 + 10$ aq.) verwitte.

schnell an der Luft. Dasselbe gilt von den Krystallen des schwefelsauren Natrons ($NaO, SO_3 + 10$ aq.).

2. Versetzt man eine hinlänglich concentrirte Lösung eines neutral oder alkalisch reagirenden Natronsalzes, welche sich zweckmässig in einem Uhrglase befindet, mit einer nach §. 49 bereiteten Lösung von körnigem *antimonsauren Kali*, so entsteht anfangs keine oder nur eine geringe Trübung, reibt man aber die von der Flüssigkeit bedeckte Glaswandung mit einem Glasstabe, so scheidet sich rasch ein krystallinischer Niederschlag von antimonsaurem Natron ($NaO, SbO_5 + 7$ aq.) aus, welcher sich zunächst an den geriebenen Stellen anlegt und sich schwer und sandig aus der Flüssigkeit absetzt. — Aus verdünnten Natronsalzlösungen scheidet sich das Salz erst nach längerer Zeit, z. B. innerhalb 12 Stunden, und bei sehr verdünnten gar nicht ab. — Die krystallinische Beschaffenheit des ausgeschiedenen antimonsauren Natrons verleugnet sich nie; langsam abgeschieden besteht es zuweilen aus wohl ausgebildeten mikroskopischen Quadratoktaëdern, öfter aus vierseitigen, pyramidal zugespitzten Säulen, rasch ausgeschieden erscheint es in Form kleiner kahn- oder barkenförmiger Kryställchen. Die Anwesenheit grösserer Mengen von Kalisalzen beeinträchtigt die Reaction sehr merklich. Saure Lösungen können mit antimonsaurem Kali nicht geprüft werden, denn freie Säuren scheiden aus letzterem Antimonsäurehydrat oder saures antimonsaures Kali aus; man muss daher wo möglich die freie Säure durch Abdampfen oder Glühen entfernen, oder, wenn dieses nicht thunlich, durch etwas kohlensaures Kali abstumpfen, so dass schwach alkalische Reaction eintritt, bevor man das Reagens zusetzt. Man beachte ferner, dass nur solche Lösungen mit antimonsaurem Kali geprüft werden können, welche keine anderen Basen, als Natron und Kali enthalten.

3. Natronsalze (am besten Chlornatrium), am Oehr des Platindrahts der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, färben die äussere intensiv gelb. Diese Reaction ist sichtbar, wenn dem Natronsalze auch eine grosse Menge Kalisalz beigemischt ist. — Chlorsilber begünstigt die Reaction bei einigen, aber nicht bei allen Salzen.

4. Behandelt man Natronsalze (am besten Chlornatrium) wie bei Kali unter 6 angeführt worden, so färbt sich die *Alkoholflamme* stark gelb. Auch diese Reaction wird durch anwesendes Kalisalz nicht verdeckt.

5. *Platinchlorid* erzeugt in Natronsalzlösungen keinen Niederschlag. Das Natriumplatinchlorid ist leicht löslich, sowohl in Wasser als in Weingeist und krystallisirt in morgenrothen Prismen.

6. *Weinsteinsäure* und *saures weinsteinsaures Natron* fällen selbst concentrirte, neutral reagirende Lösungen von Natronsalzen nicht.

§. 90.

c. Ammon (NH_4O).

1. Das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Ammoniak (NH_3) kommt uns am häufigsten in seiner wässerigen Lösung vor, in welcher

es sich durch einen penetranten Geruch sogleich verräth. Beim Erhitzen derselben wird es ausgetrieben. Man kann annehmen, dass es darin als Ammon (NH_4O) enthalten ist (§. 31).

2. Die Ammonsalze sind sämmtlich in der Hitze flüchtig, und zwar entweder unter Zersetzung oder unzerlegt. Die meisten lösen sich leicht in Wasser. Die Lösungen sind farblos. Die neutralen Verbindungen des Ammons mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht.

3. Werden Ammonsalze mit *Kalkhydrat*, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, zusammengerieben, oder werden dieselben in fester Form oder gelöst mit *Kali-* oder *Natronlauge* erwärmt, so wird Ammoniak gasförmig frei und giebt sich erstens durch seinen eigenthümlichen Geruch, zweitens durch seine Reaction auf feuchte Reagenspapiere, und drittens dadurch zu erkennen, dass es die Bildung weisser Nebel veranlasst, wenn mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, überhaupt mit flüchtigen Säuren befeuchtete Gegenstände (Glasstäbchen) damit in Berührung kommen. Diese Nebel sind durch die beim Zusammentreffen der Gase in der Luft entstehenden festen Salze bedingt. Salzsäure giebt dabei die empfindlichste Reaction ab, Essigsäure aber gestattet weniger leicht eine Täuschung. — Nimmt man das Austreiben des Ammoniaks in einem kleinen Becherglase vor, am besten mit Kalkhydrat unter Zusatz von ganz wenig Wasser, und bedeckt man das Becherglas mit einem Uhrglase, an dessen convexer Seite man in der Mitte ein Stückchen befeuchtetes Curcumapapier oder geröthetes Lackmuspapier befestigt hat, so gelingt der Nachweis auch bei sehr kleinen Ammonmengen.

4. *Platinchlorid* verhält sich gegen Ammonsalze wie gegen Kalisalze; der entstehende gelbe Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid ($NH_4Cl, PtCl_2$) hat eine etwas hellere Farbe als das Kalium-Platinchlorid. Er besteht wie die entsprechende Kaliverbindung aus unter dem Mikroskop erkennbaren Oktaëdern.

5. *Weinsteinsäure* fällt aus ganz concentrirten, neutral reagirenden Ammonsalzlösungen einen Theil des Ammons als saures weinsteinsaures Ammon ($NH_4O, HO . C_8H_4O_{10}$), irgend verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. *Saures weinsteinsaures Natron* fällt concentrirte Lösungen viel vollständiger und bringt schon in verdünnteren einen Niederschlag hervor. Das saure weinsteinsaure Ammon ist ein weisser krystallinischer Niederschlag; Schütteln und Reiben der Glaswände befördern seine Abscheidung. Zu Lösungsmitteln verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz, nur ist es in Wasser und Säuren etwas leichter löslich.

§. 91.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Kali- und Natronsalze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, Ammonsalze verflüchtigen sich leicht.

Es können daher diese durch Glühen leicht von jenen getrennt werden. Die sicherste Erkennung des Ammons beruht auf seiner Austreibung durch Kalkhydrat. — Kalisalze können nur erkannt werden, wenn die Ammonsalze entfernt sind, weil beide zu Platinchlorid und Weinsteinsäure gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen. Ist das Ammon entfernt, so ist das Kali durch die beiden genannten Reagentien bestimmt charakterisirt. Man beachte, dass die Reactionen nur in concentrirten Flüssigkeiten eintreten und versäume daher nicht, verdünnte Lösungen erst stark einzuengen. Ein Tropfen einer concentrirten Lösung giebt ein entscheidendes Resultat, während man mit einer ganzen Masse einer verdünnten Flüssigkeit nicht zum Ziele kommt. — In den beiden schwerlöslichen Verbindungen, die wir kennen gelernt haben, dem Kalium-Platinchlorid und dem sauren weinsteinsauren Kali, wird das Kali am einfachsten erkannt, wenn man die genannten Salze erst durch Glühen zerstört. Man erhält es dadurch aus der Platinverbindung als Chlorkalium, aus dem Weinstein als kohlensaures Salz. — Was das Natron betrifft, so ist die gelbe Färbung der Löthrohr- und Weingeistflamme ein sicheres und meistens allein schon genügendes Erkennungsmittel, sofern feststeht, dass keine anderen Körper als Salze fixer Alkalien zugegen sind. In Form von Chlormetallen lässt sich dadurch noch $^1/_{100}$ Natron neben Kali nachweisen. — Das antimonsaure Kali liefert ebenfalls ganz entscheidende Resultate, wenn das Reagens richtig bereitet und frisch gelöst, die Natronsalzlösung concentrirt, neutral oder schwach alkalisch und frei von sonstigen Basen ist, und wenn man sich ein für alle Mal merkt, dass sich antimonsaures Natron stets krystallinisch und niemals flockig ausscheidet. — Gilt es, sehr kleine Mengen von Natron neben viel Kali zu entdecken, so scheide man dieses erst durch Platinchlorid ab, entferne im Filtrat das Platin durch Schwefelwasserstoff (§. 126), filtrire, verdampfe zur Trockne, glühe gelinde, nehme mit ganz wenig Wasser auf und prüfe dann mit antimonsaurem Kali.

Zur Nachweisung äusserst geringer Ammonmengen empfiehlt sich ein von J. Nessler angegebenes Reagens. Man löse 2 Grm. Jodkalium in 5 CC. Wasser und setze unter Erwärmen Quecksilberjodid zu, bis ein Theil ungelöst bleibt. Man verdünne nach dem Erkalten mit 20 CC. Wasser, lasse eine Zeit lang stehen, filtrire und versetze 20 CC. des Filtrates mit 30 CC. einer concentrirten Kalilauge. Sollte die Flüssigkeit hierdurch trübe werden, so muss man sie nochmals filtriren. — Fügt man zu dieser Lösung etwas einer Ammon oder ein Ammonsalz enthaltenden Flüssigkeit, so entsteht bei irgend grösseren Mengen ein röthlich brauner Niederschlag, bei äusserst geringen aber immer noch eine gelbe Färbung, bedingt durch Ausscheidung von Jodhydrargyrammonium ($NHg_4J, 2HO$). Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $4(HgJ, KJ) + 3KO + NH_3 = (NHg_4J + 2HO) + 7KJ + HO$. Erwärmen begünstigt die Abscheidung des Niederschlags, Chloralkalimetalle und Salze

der Alkalien mit Sauerstoffsäuren hindern die Reaction nicht, wohl aber Cyankalium und Schwefelkalium.

§. 92.

Anhang zur ersten Gruppe: Lithion (LiO).

Das Lithion löst sich schwer in Wasser, wird an der Luft nicht feucht. Die Salze sind meist in Wasser löslich, zum Theil (Chlorlithium) zerfliesslich; — das kohlensaure Lithion ist, namentlich in kaltem Wasser, schwer löslich. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in Lithionsalzlösungen, wenn diese nicht allzu verdünnt sind, beim Kochen einen weissen krystallinischen, sich rasch zu Boden setzenden Niederschlag von dreibasisch phosphorsaurem Lithion ($3LiO, PO_5$); weit empfindlicher ist diese für das Lithion charakteristische Reaction, wenn man die Lösung des Lithionsalzes, nach Zusatz von phosphorsaurem Natron und von soviel Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufweicht und ein gleiches Volum Ammonflüssigkeit zufügt, in welchem Falle selbst sehr kleine Lithionmengen als $3LiO, PO_5$ abgeschieden werden. Der Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohr, liefert mit Soda eine beim Schmelzen klare Perle, zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in diese, löst sich in Salzsäure zu einer Flüssigkeit auf, welche, mit Ammon übersättigt, in der Kälte klar bleibt, beim Kochen aber einen schweren krystallinischen Niederschlag von $3LiO, PO_5$ liefert (Unterschiede von phosphorsauren alkalischen Erden). — *Weinsteinsäure* und *Platinchlorid* fällen selbst concentrirte Lösungen der Lithionsalze nicht. Setzt man Lithionsalze (am besten Chlorlithium) auf Platindraht der inneren *Löthrohrflamme* aus, so färbt sich die äussere stark carminroth. Natronsalze, nicht aber Kalisalze, verdecken diese Reaction. Zusatz von Chlorsilber begünstigt sie bei einigen, nicht aber bei allen Salzen. Beim phosphorsauren Lithion tritt die Reaction aufs Deutlichste ein, wenn man die geschmolzene Perle mit Salzsäure befeuchtet. — Uebergiesst man ein Lithionsalz (am besten Chlorlithium) mit *Weingeist* und entzündet diesen, so färbt sich die Flamme carminroth. Natronsalze verdecken auch diese Reaction.

Um Lithion neben Kali und Natron nachzuweisen, verwandelt man die Basen in trockne Chlormetalle, behandelt diese, nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure, mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt, destillirt ab, behandelt den Destillations-Rückstand wieder mit der genannten Mischung, concentrirt das Filtrat durch Abdunsten und entzündet dann. Carminrothe Flamme lässt Lithion erkennen. Der nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibende Rückstand muss sich in Wasser klar lösen, darf durch kohlensaures Ammon nicht gefällt werden (Kalk, Strontian) und muss mit phosphorsaurem Natron die vorerwähnte Reaction geben. — Diese Methode beruht darauf, dass

Chlorkalium und Chlornatrium in absolutem Alkohol und Aether nicht löslich sind, während sich Chlorlithium darin leicht löst. — Der Zusatz eines Tropfens Salzsäure ist deshalb nöthig, weil Chlorlithium schon bei mässigem Glühen durch Wassereinwirkung in Aetzlithion übergeht, welches dann Kohlensäure anzieht und in Alkohol unlösliches kohlensaures Lithion liefert.

§. 93.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Eigenschaften der Gruppe. Die alkalischen Erden sind im reinen (kaustischen) Zustande und als Schwefelverbindungen in Wasser löslich (die Magnesia freilich sehr schwer löslich). Diese Lösungen zeigen alkalische Reaction (die alkalische Reaction der Magnesia ist dann am deutlichsten wahrnehmbar, wenn sie auf befeuchtetes Reagenspapier gelegt wird). Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Verbindungen der alkalischen Erden sind in Wasser unlöslich. — Es werden daher die Lösungen der alkalisch erdigen Salze weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien aber schlagen sie nieder. Das Verhalten zu den beiden letzten Reagentien unterscheidet die Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten. — Die alkalischen Erden und ihre Salze sind nicht flüchtig, farblos; die Lösungen ihrer salpetersauren Salze oder Chlormetalle werden durch kohlensauren Baryt nicht gefällt.

Besondere Reactionen.

§. 94.

a. Baryt (BaO).

1. Der kaustische Baryt ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem etwas schwer löslich, von verdünnter Salz- oder Salpetersäure wird er leicht aufgenommen. Das Barythydrat schmilzt in Rothglühhitze, ohne sein Wasser abzugeben.

2. Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich. Die löslichen verändern Pflanzenfarben nicht; sie werden, mit Ausnahme des Chlorbaryums, beim Glühen zerlegt. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von verdünnter Salzsäure aufgenommen. — Salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum sind unlöslich in Alkohol, zerfliessen nicht an der Luft. Concentrirtere Barytlösungen werden durch Zusatz von viel Salzsäure oder Salpetersäure gefällt, weil Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt in den wässerigen Lösungen der genannten Säuren nicht löslich sind.

3. *Ammon* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Barytsalze k Fällung, *Kali* oder *Natron* (kohlensäurefreies) nur dann, wenn die Ba salzlösungen sehr concentrirt sind. Wasser löst den entstandenen vei nösen Niederschlag (Barytkrystalle, $BaO, HO + 8aq.$) wieder auf

4. *Kohlensaure Alkalien* fällen aus Barytlösungen kohlensau Baryt (BaO, CO_2) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Wenn Flüssigkeit sauer war, tritt erst beim Erwärmen vollständige Fäll ein. Chlorammonium löst den Niederschlag in geringer, doch aber d lich wahrnehmbarer Menge; daher entsteht in stark verdünnten. Chlorammonium enthaltenden Lösungen durch kohlensaures Ammon k Niederschlag.

5. *Schwefelsäure* und alle löslichen *schwefelsauren Salze*, namentl auch *Gypslösung*, bewirken selbst in sehr verdünnten Barytlösungen ei schweren, feinpulverigen, weissen Niederschlag von schwefelsaure Baryt (BaO, SO_3), der in Alkalien und verdünnteren Lösungen von A monsalzen unlöslich, in verdünnten Säuren kaum irgend, in kochen concentrirter Salzsäure und Salpetersäure jedoch merklich löslich i In der Regel entsteht der Niederschlag auf der Stelle. Nur in sehr v dünnten Auflösungen, namentlich stark sauren, entsteht er erst einiger Zeit.

6. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt aus Barytlösungen Kieselflu baryum ($BaFl, SiFl_2$) in Gestalt eines farblosen, krystallinischen, sch zu Boden sinkenden Niederschlages. In verdünnten Auflösungen e steht er erst nach einiger Zeit, Salzsäure und Salpetersäure lösen i merklich auf. Bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol erfolgt d Fällung rasch und so vollständig, dass das Filtrat bei Zusatz von Schw felsäure klar bleibt.

7. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in neutralen oder alkalischen L sungen einen weissen, in freien Säuren löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt ($2BaO, HO, PO_5$). Zusatz von Ammon vermehr die Menge des Niederschlages nur wenig, ein Theil desselben geht dab in basisch phosphorsauren Baryt ($3BaO, PO_5$) über. Chlorammonium löst den Niederschlag in deutlich wahrnehmbarer Menge.

8. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in mässig verdünnten Barytlösungen einen weissen, pulverigen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($2BaO, C_4O_6 + 2aq.$). — Frisch gefäll löst sich derselbe auch in Oxal- und Essigsäure. Diese Lösungen lasse aber bald zweifach oxalsauren Baryt ($BaO, HO, C_4O_6 + 2aq.$) in Gestalt eines krystallinischen Pulvers fallen.

9. Lösliche zerriebene Barytsalze ertheilen, mit verdünntem *Weingeist* erhitzt, der Flamme desselben eine wenig charakteristische gelbliche Farbe.

10. Setzt man Barytsalze am Platindraht der inneren Löthrohrflamme aus, so färbt sich die äussere gelblich grün; am deutlichsten zeigen diese Reaction Chlorbaryum, salpetersaurer und essigsaurer Baryt.

ei unlöslichen Barytsalzen setzt man etwas Chlorsilber zu. Kalk- und Strontiansalze heben die Reaction nicht auf.

11. Durch kalte Lösungen von *doppelt-kohlensauren Alkalien* oder von *kohlensaurem Ammon* wird schwefelsaurer Baryt nicht, oder richtiger kaum merklich, zerlegt, ebenso verhält er sich zu einer kochenden Lösung von 1 *Thl. kohlensaurem und* 3 *Thln. schwefelsaurem Kali.* Kochende Lösungen einfach-kohlensaurer Alkalien zerlegen ihn bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig, beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt er sich leicht; es bildet sich in Wasser lösliches schwefelsaures Alkali und in Wasser unlöslicher kohlensaurer Baryt.

§. 95.

b. Strontian (SrO).

1. Der Strontian, sein Hydrat und seine Salze kommen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den entsprechenden Barytverbindungen fast völlig überein. — Das Strontianhydrat ist in Wasser schwerer löslich als das Barythydrat. — Chlorstrontium löst sich in wasserfreiem Alkohol, an feuchter Luft zerfliesst es. Salpetersaurer Strontian ist in absolutem Alkohol unlöslich, an der Luft nicht zerfliesslich.

2. Zu *Ammon*, *Kali* und *Natron*, wie auch zu den *kohlensauren Alkalien* und dem *phosphorsauren Natron* zeigen die Strontiansalze fast ganz dasselbe Verhalten wie die Barytsalze. — Kohlensaurer Strontian löst sich schwerer in Chlorammonium als kohlensaurer Baryt.

3. *Schwefelsäure* und *schwefelsaure Salze* fällen aus Strontianlösungen schwefelsauren Strontian (SrO, SO_3) in Gestalt eines weissen Pulvers. Erhitzen beschleunigt die Fällung sehr. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser weit löslicher als die entsprechende Barytverbindung, daher entsteht der Niederschlag in verdünnteren Lösungen meist erst nach einiger Zeit; er entsteht jedenfalls (auch in concentrirten Lösungen) erst nach einiger Zeit, wenn man zur Fällung *Gypssolution* anwendet. In Weingeist ist der schwefelsaure Strontian unlöslich, daher befördert Alkoholzusatz die Ausscheidung desselben. In Salzsäure und Salpetersäure löst er sich in merklicher Menge. Die Anwesenheit grösserer Mengen dieser Säuren beeinträchtigt daher die Empfindlichkeit der Reaction ausserordentlich. Die salzsaure Lösung des schwefelsauren Strontians wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Chlorbaryum getrübt.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* bewirkt selbst in concentrirten Strontianlösungen keinen Niederschlag; auch bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol scheidet sich nichts ab, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist.

5. *Oxalsaures Ammon* schlägt auch aus ziemlich verdünnten Lösungen oxalsauren Strontian ($2SrO, C_4O_6 + 5aq.$) als weisses, in Salz-

säure und Salpetersäure leicht, in Ammonsalzen merklich, in Oxalsäure und Essigsäure dagegen nur wenig lösliches Pulver nieder.

6. Werden in Wasser oder Alkohol lösliche Strontiansalze in wässerigem *Weingeist* erhitzt und dieser angezündet, so ertheilen sie der Flamme, besonders beim Umrühren, eine sehr intensive carminrothe Färbung.

7. *Chlorstrontium* am Platindraht der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, färbt die äussere intensiv roth. Kohlensaurer und schwefelsaurer Strontian färben weniger intensiv, aber bei Zusatz von Chlorsalzen tritt die Färbung andauernd und deutlich hervor. Bei Gegenwart von Baryt tritt die Strontianreaction nicht ein.

8. Schwefelsaurer Strontian wird schon bei längerer Digestion in Lösungen von *kohlensaurem Ammon* oder von *doppelt-kohlensauren Alkalien* vollständig zerlegt, ebenso, und zwar ungleich rascher, beim Kochen in einer Lösung von 1 *Thl. kohlensaurem und* 3 *Thln. schwefelsaurem Kali* (wesentlicher Unterschied von schwefelsaurem Baryt).

§. 96.

c. Kalk (Ca O).

1. Der Kalk, sein Hydrat und seine Salze zeigen in den allgemeinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen. Das Kalkhydrat ist in Wasser weit schwerer löslich als das Baryt- und Strontianhydrat, in heissem Wasser löst es sich weniger als in kaltem. — Das Kalkhydrat verliert beim Glühen sein Wasser. — Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk sind in absolutem Alkohol löslich, an der Luft zerfliesslich.

2. *Ammon*, *Kali*, *kohlensaure Alkalien* und *phosphorsaures Natron* zeigen gegen Kalksalze fast dasselbe Verhalten wie gegen Barytsalze. Frisch gefällter kohlensaurer Kalk (CaO, CO_2) ist voluminös, amorph, — nach einiger Zeit, sogleich beim Erhitzen, sinkt er zusammen und wird krystallinisch. Der frisch gefällte löst sich in Salmiaklösung ziemlich leicht, die Lösung trübt sich aber bald und setzt den grössten Theil des gelösten Salzes krystallinisch ab.

3. *Schwefelsäure* und *schwefelsaures Natron* bewirken in ganz concentrirten Kalklösungen sogleich weisse Niederschläge von schwefelsaurem Kalk ($CaO, SO_3, HO + aq.$), welche von viel Wasser vollständig aufgenommen werden, und in Säuren noch weit löslicher sind als in Wasser. In weniger concentrirten Lösungen entstehen die Niederschläge erst nach längerem Stehen, verdünntere werden nicht gefällt. Gypslösung kann natürlicher Weise keinen Niederschlag bewirken, aber auch eine mit 3 Theilen Wasser vermischte, kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bringt in Kalklösungen erst nach 12 oder 24 Stunden einen Niederschlag hervor. Sind Kalklösungen so verdünnt, dass Schwefel-

säure keine Fällung bewirkt, so entsteht sie sogleich, wenn der Lösung Alkohol hinzugesetzt wird.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt Kalksalze nicht.

5. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in Kalklösungen einen weissen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Sind die Flüssigkeiten irgend concentrirt oder heiss, so entsteht der Niederschlag ($2CaO, C_4O_6 + 2aq.$) sofort, sind sie dagegen sehr verdünnt und kalt, so bildet er sich erst nach einiger Zeit, ist alsdann deutlicher krystallinisch und besteht aus einem Gemenge des obigen Salzes mit $2CaO, C_4O_6 + 6aq.$ — Der oxalsaure Kalk löst sich leicht in Salz- und Salpetersäure, nicht merklich aber in Essigsäure und Oxalsäure.

6. Lösliche Kalksalze ertheilen, mit wässerigem *Weingeist* erhitzt, der Flamme eine gelbrothe Farbe, welche mit der durch Strontian gefärbten verwechselt werden kann.

7. Chlorcalcium am Platindraht der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, färbt die äussere roth, weniger intensiv zeigen diese Reaction die anderen Kalksalze, gar nicht der phosphorsaure und borsaure Kalk. Chlorsilber erhöht in der Regel die Intensität der Färbungen. Die Gegenwart von Baryt hebt die Kalkreaction auf.

8. Zu einfach- und zu doppelt-kohlensauren Alkalien verhält sich der schwefelsaure Kalk wie der schwefelsaure Strontian.

§. 97.

d. Magnesia (MgO).

1. Die Magnesia und ihr Hydrat sind weisse, weit voluminösere Pulver als die entsprechenden Verbindungen der anderen alkalischen Erden. Sie lösen sich in kaltem wie heissem Wasser kaum. Das Magnesiahydrat verliert beim Glühen sein Wasser.

2. Die Magnesiasalze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken ekelhaft bitter, verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden, mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia, beim gelinden Glühen, meist sogar schon beim Abdampfen ihrer Lösungen, zerlegt. In starker Weissglühhitze verliert auch die schwefelsaure Magnesia ihre Säure. Die unlöslichen Magnesiasalze werden fast sämmtlich von Salzsäure leicht aufgenommen.

3. *Ammon* fällt aus den Lösungen neutraler Magnesiasalze einen Theil der Bittererde als Bittererdehydrat (MgO, HO) in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlages. Der andere Theil der Magnesia bleibt, mit dem bei der Zersetzung entstandenen Ammonsalze zu einem durch Ammon nicht zerlegbaren Doppelsalze verbunden, in Auflösung. Diese Neigung der Magnesiasalze, mit Ammonverbindungen solche Doppelsalze zu bilden, bedingt es, dass bei Gegenwart einer genügenden Menge eines neutral reagirenden Ammonsalzes Magnesiasalze durch Am-

mon nicht gefällt werden, oder, was dasselbe ist, dass Ammon in Magnesialösungen, welche eine hinlängliche Menge freier Säure enthalten, keinen Niederschlag erzeugt, und dass eine durch Ammon in neutraler Lösung erzeugte Fällung durch Zusatz von Chlorammonium wieder verschwindet.

4. *Kali*, *Natron* und *kaustischer Baryt* fällen aus Magnesialösungen Bittererdehydrat. Seine Ausscheidung wird durch Aufkochen sehr begünstigt. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze lösen das gefällte Hydrat, nach dem Auswaschen, wieder auf. Werden sie der Magnesialösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels in genügender Menge zugemischt, so entsteht durch wenig Alkali gar kein Niederschlag. Wird aber die Lösung alsdann mit Kaliüberschuss gekocht, so muss er natürlich zum Vorschein kommen, weil ja dadurch die Bedingung seines Gelöstbleibens, das Ammonsalz, zersetzt und entfernt wird.

5. *Kohlensaures Kali* oder *kohlensaures Natron* bewirken in neutralen Magnesialösungen einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurer Magnesia, $3(MgO, CO_2 + aq.) + MgO, HO$. Der vierte Theil der Kohlensäure des zersetzten kohlensauren Alkalis wird hierbei ausgeschieden und erhält einen Theil der kohlensauren Magnesia als doppeltkohlensaures Salz in Lösung. Durch Kochen wird diese Kohlensäure ausgetrieben. Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigt daher die Ausscheidung und vermehrt die Menge des Niederschlages. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze verhindern auch diese Fällung und lösen einen schon gebildeten Niederschlag wieder auf.

6. *Kohlensaures Ammon* schlägt in der Kälte Magnesialösungen nicht (wenigstens nie gleich oder auch nur bald), beim Kochen aber unvollständig als basisch kohlensaure Magnesia nieder. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze — in genügender Menge zugesetzt — verhindern die Entstehung eines Niederschlages gänzlich und lösen einen bereits entstandenen wieder.

7. *Phosphorsaures Natron* schlägt aus Magnesialösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, phosphorsaure Bittererde ($2MgO, HO, PO_5$) als weisses Pulver nieder. Beim Kochen scheidet sich basisch phosphorsaure Magnesia ($3MgO, PO_5 + 7aq.$) ab und zwar auch dann, wenn die Lösungen ziemlich verdünnt sind. — Setzt man aber der Magnesialösung vor dem Zusatz des phosphorsauren Natrons Salmiak und Ammon zu, so entsteht, auch wenn dieselbe sehr verdünnt ist, ein weisser, krystallinischer Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia ($2MgO, NH_4O, PO_5 + 12aq.$). Seine Abscheidung aus verdünnten Flüssigkeiten wird durch Umrühren derselben (mit einem Glasstabe) beschleunigt. Ist die Verdünnung so gross, dass kein Niederschlag mehr entsteht, so werden doch nach einiger Zeit die Bahnen, die man an der Wandung des Gefässes beim Umrühren genommen hat, als weisse Striche sichtbar. Wasser und Ammonsalzsolutionen lösen den

Niederschlag kaum, — Säuren aber, selbst Essigsäure, leicht auf. In ammonhaltigem Wasser ist er so gut wie unlöslich.

8. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in stark verdünnten Lösungen keinen Niederschlag, in weniger verdünnten entsteht zwar anfangs kein Niederschlag, nach längerem Stehen aber bilden sich Krystallrinden von verschiedenen Ammon-Magnesia-Oxalaten. In ganz concentrirten Magnesialösungen erzeugt oxalsaures Ammon sehr bald Niederschläge von oxalsaurer Magnesia ($2MgO, C_4O_6 + 4aq.$), welche geringe Mengen der oben genannten Doppelsalze enthalten. — Salmiak, mehr noch Salmiak und freies Ammon, wirken der Entstehung dieser Niederschläge entgegen, verhindern sie aber in der Regel nicht ganz.

9. *Schwefelsäure* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen die Magnesiasalze nicht.

10. Wird Magnesia oder ein Magnesiasalz mit Wasser befeuchtet im Kohlengrübchen geglüht, dann mit 1 Tropfen salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und erst gelinde, sodann in der Oxydationsflamme stark geglüht, so bekommt man eine schwach fleischrothe Masse, deren Farbe erst nach dem Erkalten deutlich hervortritt, aber niemals sehr intensiv ist. Alkalien, alkalische Erden und schwere Metalloxyde verhindern die Reaction.

---

§. 98.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Schwerlöslichkeit des Magnesiahydrats, die Leichtlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia und die Neigung der Magnesiasalze, mit Ammonverbindungen Doppelsalze zu bilden, sind die drei Hauptpunkte, in denen sich die Bittererde von den anderen alkalischen Erden unterscheidet. Um dieselbe zu erkennen, entfernen wir immer zuerst die Baryt-, Strontian- und Kalkerde, im Falle sie zugegen sind. Es kann dies bei minder genauen Untersuchungen und wenn nur wenig Ammonsalze in Lösung sind, durch kohlensaures Ammon und Ammon geschehen; doch ist diese Abscheidung wegen der lösenden Wirkung der Ammonsalze namentlich auf den kohlensauren Baryt und Kalk niemals eine vollständige; ja kleine Spuren von Baryt und Kalk lassen sich auf diese Art oft gar nicht niederschlagen. — Am vollständigsten abgeschieden wird der Baryt stets durch Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz, der Kalk durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von Ammon und etwas Salmiak, der Strontian wie der Kalk, oder auch durch Ammon und kohlensaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak. Im Filtrat lässt sich alsdann die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammon leicht nachweisen. — Die Ermittelung des Baryts ist unter allen Umständen leicht; der sogleich entstehende Niederschlag mit Gypslösung, die Reaction mit Kieselfluorwasserstoffsäure las-

sen dabei keinen Zweifel. — Strontian ist durch sein Verhalten Gypslösung nur dann leicht zu erkennen, wenn kein Baryt zugegen Ist letzteres der Fall, so weist man den Strontian nach, indem man be in trockne Chlormetalle verwandelt und diese mit absolutem Alkoho gerirt. Das Chlorbaryum bleibt (grösstentheils) zurück, das Chlorstr tium dagegen löst sich auf und ertheilt dem erhitzten Alkohol beim A zünden carminrothe Farbe. Diese Erkennungsweise liefert jedoch dann befriedigende Resultate, wenn die Menge des Strontians nicht gering, und wenn nicht viel Kalk zugegen ist. Im letzteren Falle sich nämlich die carminrothe Strontianflamme neben der gelbrothen K flamme nicht wohl wahrnehmen. — Man macht daher in solchen Fa am besten von folgender Methode Gebrauch, um Strontian nachzuwei Man versetzt die Baryt, Strontian und Kalk enthaltende Lösung mit K selfluorwasserstoffsäure und einem der vorhandenen Flüssigkeit glei Volumen Alkohol, lässt einige Stunden stehen, filtrirt das Kieselfl baryum ab und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure. Den entstehe Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn mit schwachem Weingeist au führt die schwefelsauren Salze durch Kochen mit kohlensaurer Natronlö in kohlensaure über, löst diese (nach dem Auswaschen) in wenig Salzs und prüft nun mit Gypslösung auf Strontian. Den so erhaltenen Niedersc von schwefelsaurem Strontian kann man alsdann noch vor dem Löthr unter Zusatz von Chlorsilber prüfen. — Zur Erkennung des Kalk wählt man stets das oxalsaure Ammon. Da jedoch Baryt und Stron hierdurch ebenfalls gefällt werden, so sind sie abzuscheiden, ehe man Kalk prüfen kann. Es geschieht dies am besten, indem man zu der L sung überschüssiges schwefelsaures Kali setzt und eine Zeit lang z Kochen erhitzt. Es wird zwar hierdurch, wenn viel Kalk zugegen i auch solcher gefällt, stets aber bleibt so viel gelöst, dass derselbe Filtrat durch oxalsaures Ammon mit zweifelloser Sicherheit nachgewi sen werden kann. — Um die alkalischen Erden in ihren phosphorsaure Salzen zu erkennen, werden diese am zweckmässigsten durch Eisenchlori unter Zusatz von essigsaurem Natron zerlegt (siehe §. 143). — In ihre oxalsauren Verbindungen erkennt man sie, nachdem man dieselben durc Glühen in kohlensaure Salze verwandelt hat. — Liegen die schwefel sauren Salze der alkalischen Erden zur Untersuchung vor, so kann ma deren Gemenge zuerst mit kleinen Mengen siedenden Wassers ausziehen Die Lösung enthält die ganze Menge der schwefelsauren Magnesia nebs einer ganz geringen Quantität schwefelsauren Kalks. Den Rückstand digerire man, nach H. Rose's Angabe, 12 Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon in der Kälte oder koche ihn 10 Minuten lang mit einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem und 3 Thln. schwefelsaurem Kali, filtrire, wasche aus und behandle sodann mit verdünnter Salzsäure, welche den entstandenen kohlensauren Strontian und Kalk, stets aber auch eine geringe Spur Baryt (Fresenius) auszieht, den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt aber zurücklässt. Letzteren

kann man durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zerlegen. Die erhaltenen Lösungen sind nach den obigen Angaben weiter zu prüfen.

§. 99.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

Eigenschaften der Gruppe. Thonerde und Chromoxyd sind im reinen Zustande und als Hydrate in Wasser unlöslich. Sie bilden mit Kohlensäure keine neutralen Salze. Ihre Schwefelverbindungen können auf nassem Wege nicht dargestellt werden. Schwefelwasserstoff fällt daher Thonerde- und Chromoxydlösungen nicht, Schwefelammonium fällt aus denselben die Oxydhydrate. Dieses Verhalten zu Schwefelammonium unterscheidet die Oxyde der dritten Gruppe von den vorhergehenden.

Besondere Reactionen.

§. 100.

a. Thonerde (Al_2O_3).

1. Die Thonerde ist nicht flüchtig und, wie auch ihr Hydrat, farblos. Sie löst sich in verdünnten Säuren langsam und sehr schwierig, in warmer concentrirter Salzsäure leichter. Schmelzendes saures schwefelsaures Kali nimmt sie leicht auf zu einer in Wasser löslichen Masse. Das Hydrat ist im amorphen Zustande leicht, im krystallisirten sehr schwer löslich in Säuren. Nach dem Glühen mit Alkalien wird die Thonerde, oder genauer das entstandene Thonerdealkali, von Säuren leicht aufgenommen.

2. Die Thonerdesalze sind farblos, nicht flüchtig, theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken süsslich, zusammenziehend, röthen Lackmus und verlieren beim Glühen ihre Säuren. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme gewisser natürlich vorkommender Verbindungen, von Salzsäure gelöst. Die in Salzsäure unlöslichen werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali oder saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen.

3. *Kali* und *Natron* fällen aus den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von alkalihaltigem, meist auch mit basischem Salz gemengtem, Thonerdehydrat ($Al_2O_3, 3HO$), welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig löst, aus dieser Lösung aber durch Zusatz von Chlorammonium schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen, wieder niedergeschlagen wird (vgl. §. 51). Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali oder Natron nicht.

4. *Ammon* bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von mit basischem Salz gemengtem ammonhaltigen Thonerdehydrat. Er wird von einem

sehr bedeutenden Ueberschuss des Fällungsmittels ebenfalls gelöst schwierig, und zwar um so schwieriger, je mehr Ammonsalze die erdelösung enthält. Aus diesem Verhalten erklärt sich die vollst Fällung des Thonerdehydrats aus kalischer Lösung durch übersch Chlorammonium.

5. Digerirt man die Auflösung eines Thonerdesalzes mit fe riebenem *kohlensauren Baryt*, so tritt die Säure des ersteren zum seren Theil an den Baryt, die dadurch ausgetriebene Kohlensäure weicht, die Thonerde aber schlägt sich als mit basischem Thonerdesalz gemengtes Hydrat vollständig nieder, und zwar geschieht schon bei kalter Digestion.

6. Wird Thonerde oder eine Verbindung derselben auf Kohle dem Löthrohre geglüht, alsdann mit etwas *salpetersaurer Kobaltlösung* befeuchtet und von Neuem stark geglüht, so erhält man eine schmolzene, tief himmelblaue Masse, eine Verbindung der beiden Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor. Bei Kerzenlicht scheint sie violett. Die Reaction ist nur dann entscheidend, wenn Thonerdeverbindung ziemlich frei von anderen Oxyden und wenn unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist, denn leicht schmelzbare Salze werden durch Kobaltlösung blau, auch wenn keine Thonerde handen ist.

§. 101.

b. Chromoxyd (Cr_2O_3).

1. Das Chromoxyd ist ein grünes, sein Hydrat ein bläulich grünes Pulver. Dieses löst sich in Säuren leicht, das nicht gegl. Oxyd schwieriger, das geglühte Oxyd fast nicht.

2. Die Chromoxydsalze haben eine grüne oder violette Farbe. Manche derselben lösen sich in Wasser, die meisten in Salzsäure. Die Lösungen zeigen entweder eine schön grüne oder eine dunkelviolette Farbe, welche letztere jedoch beim Erhitzen in die grüne übergeht. Die Chromoxydsalze, welche flüchtige Säuren enthalten, verlieren diese beim Glühen; die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus.

3. *Kali* und *Natron* bewirken in den grünen wie in den violetten Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulich grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit löst. Wird diese Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich der Niederschlag wieder vollständig ab, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Wird die alkalische Lösung mit Chlorammonium versetzt, so wird alles gelöste Chromoxydhydrat ebenfalls wieder gefällt. Erhitzen begünstigt die vollständige Abscheidung.

4. *Ammon* fällt aus den grünen Lösungen der Chromoxydsalze graugrünes, in Säuren mit grüner Farbe lösliches, aus den violetten Lösungen graublaues, in Säuren mit violetter Farbe lösliches Chromoxydhydrat. Auf Zusammensetzung und Farbe dieser Hydrate üben auch andere Umstände (Concentration, Art des Ammonzusatzes etc.) Einfluss aus. In überschüssigem Ammon lösen sich die Hydrate in der Kälte in geringer Menge zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit auf; wird aber die Lösung nach dem Zusatze von überschüssigem Ammon erwärmt, so ist die Fällung vollständig.

5. *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Chromoxydlösungen alles Chromoxyd als mit basischem Salz gemengtes grünliches Hydrat. Die Abscheidung erfolgt schon in der Kälte, ist aber erst nach längerer Digestion vollständig.

6. Versetzt man die Auflösung des Chromoxyds in Kali- oder Natronlauge mit etwas überschüssigem braunen *Bleihyperoxyd*, kocht kurze Zeit und filtrirt, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, eine Auflösung von chromsaurem Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich jenes als gelber Niederschlag ab (Chancel).

7. Wird Chromoxyd oder eine Verbindung desselben mit *salpetersaurem* und *kohlensaurem Natron* zusammengeschmolzen, so erhält man gelbes, in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösliches chromsaures Natron, indem ein Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure aus seiner Verbindung austritt und mit dem Chromoxyd Chromsäure bildet, welche sich mit dem vorhandenen Natron vereinigt. Die Reactionen der Chromsäure siehe unten.

8. *Phosphorsalz* löst Chromoxyd und seine Salze, sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme zu klaren, schwach gelbgrünen Gläsern auf, deren Farbe beim Erkalten ins Smaragdgrüne übergeht. Borax verhält sich ähnlich.

---

§. 102.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Löslichkeit des Hydrats der Thonerde in Kali- und Natronlauge und die Fällbarkeit desselben aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium bieten ein sicheres Erkennungsmittel für die Thonerde, wenn kein Chromoxyd zugegen ist. Ist dieses daher vorhanden, was entweder schon die Farbe der Lösung oder die Reaction mit Phosphorsalz zu erkennen giebt, so muss es abgeschieden werden, bevor man auf Thonerde prüfen kann. Diese Abscheidung geschieht am vollständigsten, wenn 1 Thl. der gemengten Oxyde mit 2 Thln. kohlensaurem und 2 Thln. salpetersaurem Natron geschmolzen wird, was in einem Platintiegel geschehen kann. Kocht man die

gelbe Masse mit Wasser, so bleibt ein Theil der Thonerde zurück, während sich alles Chrom als chromsaures Natron und der Rest der Thonerde als Thonerde-Natron löst. Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, so wird sie rothgelb, fügt man alsdann Ammon zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden, so scheidet sich der Rest der Thonerde aus.

Die Ausscheidung des Chromoxyds durch Kochen seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge ist ebenfalls, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wird, hinlänglich genau, sie giebt aber nichtsdestoweniger (wenn nur wenig Chromoxyd zugegen, oder organische Materien, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden sind) häufig zu Täuschungen Anlass. — Wohl zu merken ist endlich noch, dass in den Auflösungen der Thonerde durch Alkalien keine Niederschläge entstehen, wenn nichtflüchtige organische Substanzen (Zucker, Weinsteinsäure etc.) zugegen sind. Die Fällbarkeit des Chromoxyds durch Alkalien wird namentlich durch organische Säuren (Oxalsäure, Weinsteinsäure, Essigsäure) gehindert, indem durch Alkalien unzersetzbare Doppelsalze entstehen. Sind daher organische Substanzen zugegen, so glühe man, schmelze den Rückstand mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron und verfahre wie zuvor angegeben.

§. 103.

Anhang zur dritten Gruppe: *Titansäure* (TiO_2).

Von den übrigen Oxyden, welche im §. 86 als zur dritten Gruppe gehörig aufgeführt sind, soll hier der Titansäure Erwähnung geschehen, weil sie häufiger als die anderen bei analytischen Arbeiten, namentlich auch bei der Analyse gewisser Hochofenschlacken, vorkommen kann, auf welch' letzteren sich zuweilen Cyantitan-Stickstofftitan (Wöhler) in Form kleiner kupferrother Würfel findet.

Das Titan verbrennt an der Luft mit starkem Glanze zu Titansäure (TiO_2). Ausser diesem Oxyde kennt man noch ein zweites, das Titanoxyd (Ti_2O_3). — Die Titansäure erscheint, je nach ihrer Darstellung, bald als weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes Pulver, bald als röthlich-bräunliche Stückchen. Sie ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure. Mit saurem schwefelsauren Kali schmilzt sie zu einer in viel kaltem Wasser klar löslichen Masse zusammen. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen, entsteht titansaures Natron, welches mit Wasser behandelt in Natron und in saures titansaures Natron zerfällt, welches letztere in Wasser unlöslich, in Salzsäure aber löslich ist. — Das Titansäurehydrat ist weiss, und löst sich sowohl feucht, als auch wenn es ohne Wärme getrocknet wurde, in verdünnten Säuren, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure. — Alle Auflösungen der Titansäure in Salz- oder Schwefelsäure, namentlich aber

letzteren, scheiden, wenn sie in stark verdünntem Zustande andauernd kocht werden, Titansäure als weisses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver aus. Der aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Niederschlag lässt sich zwar abfiltriren, geht aber beim Auswaschen — wenn man nicht eine Säure oder Salmiak zusetzt — milchig durchs Filter. — Aus den Auflösungen der Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure fällt Kalilauge Titansäurehydrat als im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, voluminösen, weissen Niederschlag; ebenso verhalten sich Ammon, Schwefelammonium, kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt. Der Niederschlag ist — kalt gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen — in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich, Anwesenheit von Weinsteinsäure verhindert sein Entstehen. — Ferrocyankalium fällt die sauren Auflösungen der Titansäure dunkelbraun, Galläpfelaufguss anfangs bräunlich, bald orangeroth. — Metallisches Zink veranlasst, in Folge der Reduction der Titansäure zu Titanoxyd, anfangs Blaufärbung der Lösung, später blauen Niederschlag von Titanoxydhydrat. — Phosphorsalz löst in der äusseren Flamme die Titansäure leicht zu einem klaren, in der Wärme gelblichen, erkaltet farblosen Glase. Bringt man die Perle in die Reductionsflamme, so erscheint sie heiss gelb, halberkaltet roth, erkaltet violett.

§. 104.

Vierte Gruppe.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

Eigenschaften der Gruppe. Die Lösungen der Oxyde der vierten Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff, wenn sie eine freie stärkere Säure enthalten, gar nicht, wenn sie neutral sind, entweder ebenfalls nicht oder nur unvollständig, wenn sie aber alkalisch sind, oder wenn statt des Schwefelwasserstoffs ein alkalisches Schwefelmetall angewendet wird, vollständig gefällt. Die entstehenden Niederschläge, die den Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle, sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren zum Theil leicht, zum Theil (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) sehr schwer löslich, in alkalischen Schwefelmetallen zum Theil nicht, zum Theil unter gewissen Umständen ein wenig löslich. — Die Oxyde der vierten Gruppe unterscheiden sich somit von denen der ersten und zweiten Gruppe dadurch, dass ihre Lösungen durch Schwefelammonium gefällt werden, — von denen der dritten Gruppe aber dadurch, dass die durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschläge Schwefelmetalle und nicht, wie es bei Thonerde und Chromoxyd der Fall, Oxydhydrate sind.

Besondere Reactionen.

§. 105.

a. Zinkoxyd (ZnO).

1. Das metallische Zink ist bläulich weiss, stark glänzend. zieht sich an der Luft mit einer dünnen Schicht von basisch kohle- rem Zinkoxyd. Es ist von mittlerer Härte, zwischen 100° bis 1- dehnbar, sonst mehr oder weniger spröde, schmilzt auf der Kohle dem Löthrohr leicht, kommt später ins Sieden, verbrennt mit bl- grüner Flamme, die Luft mit weissem Rauch erfüllend, die Kohle Oxyd beschlagend. — Das Zink löst sich in Salz- und Schwefel- unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in verdünnter Salpetersäure Stickoxydul-, in concentrirterer unter Stickoxyd-Entbindung.

2. Das Zinkoxyd und sein Hydrat sind weisse, in Wasser unlö- in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliche Pulver. Zinkoxyd wird beim Erhitzen citrongelb, beim Erkalten wieder w- Vor dem Löthrohre geglüht, leuchtet es mit starkem Glanze.

3. Die Verbindungen des Zinkoxyds sind farblos, theils in Wa- theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen neutralen Salze rö- Lackmus und werden, mit Ausnahme des Zinkvitriols, der schw- Glühhitze verträgt, beim Erhitzen leicht zersetzt. Chlorzink ist in R- glühhitze flüchtig.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen Zinklösungen einen T- des Zinks als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink (ZnS). — In- ren Auflösungen entsteht kein Niederschlag, wenn die anwesende fr- Säure eine der stärkeren ist; aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Ess- säure dagegen wird, auch wenn die Säure vorwaltet, alles Zink ausgef-

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelw- serstoff aus alkalischen Lösungen alles Zink als wasserhaltiges Schwe- felzink in Gestalt eines weissen Niederschlages. Derselbe wird wed- von überschüssigem Schwefelammonium noch von Kali oder Amm- gelöst; Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure nehme- ihn leicht, Essigsäure nimmt ihn nicht auf.

6. *Kali* und *Natron* fällen aus Zinklösungen Zinkoxydhydra- (ZnO, HO) in Form eines weissen, gallertartigen Niederschlages, de- von einem Ueberschuss der Fällungsmittel leicht und vollständig gelös- wird. Kocht man diese alkalischen Lösungen, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag ab. Chlorammonium fällt die alkalischen Zinkoxydlösungen nicht.

7. *Ammon* bewirkt in Zinkoxydlösungen, wenn sie keinen grossen Ueberschuss an freier Säure enthalten, ebenfalls einen Niederschlag von

koxydhydrat, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels ıt löst. Die concentrirte Lösung trübt sich beim Vermischen mit sser. Kocht man die concentrirte Lösung, so scheidet sich ein Theil, ht man die verdünnte, so scheidet sich alles Zinkoxyd aus.

8. *Kohlensaures Natron* bewirkt einen im Ueberschuss des Fällungstels unlöslichen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkyd [$3(ZnO, HO) + 2(ZnO, CO_2) + 4$ aq.]. Ammonsalze in grossem berschusse verhindern seine Entstehung.

9. *Kohlensaures Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie kohlenres Natron, mehr zugesetztes kohlensaures Ammon löst ihn wieder . Aus der verdünnten Lösung schlägt sich beim Kochen Zinkoxyd der.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte kein Zinkoxyd aus den sserigen Lösungen der Zinkoxydsalze, mit Ausnahme des schwefelıren Zinkoxyds.

11. Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit *kohlensaurem Natron* geengt und der *Reductionsflamme* ausgesetzt, beschlägt die Kohle mit ıem so lange er heiss ist gelben, beim Erkalten weiss werdenden Anıg von Zinkoxyd. Derselbe wird erzeugt, indem sich das reducirte etallische Zink im Entstehungsmoment verflüchtigt und bei seinem urchgange durch die äussere Flamme wieder oxydirt.

12. Wird Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit *salpetersaurer Kobaltcydullösung* befeuchtet und in der Löthrohrflamme erhitzt, so erhält man ıne ungeschmolzene, schön grün gefärbte Verbindung von Zinkoxyd ıit Kobaltoxydul. Befeuchtet man daher bei dem in 11 beschriebenen 'ersuche die Kohle in der Nähe des Grübchens mit Kobaltlösung, so rscheint der Beschlag nach dem Erkalten grün.

§. 106.

b. Manganoxydul (MnO).

1. Das metallische Mangan ist weissgrau, äusserst hart, sehr politurfähig, spröde. — An der Luft verliert es seinen Glanz ziemlich bald, beim Erhitzen läuft es anfangs wie Stahl an, später bedeckt es sich mit einer braunen Oxydschicht. Es wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, in der Kochhitze rascher oxydirt. In Säuren löst es sich leicht, die Lösungen enthalten Oxydul.

2. Das Manganoxydul ist graugrünlich, sein Hydrat weiss. Beide ziehen Sauerstoff aus der Luft an und werden, indem das Oxydul in Oxyduloxyd übergeht, braun. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind sie leicht löslich.

3. Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen zersetzen sich

mit Ausnahme des schwefelsauren Manganoxyduls beim Glühen Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Manganoxydullösungen neutrale ebenfalls nicht oder nur höchst unvollständig nieder.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen Lösungen, eben- Schwefelwasserstoff aus alkalischen, alles Mangan als wasserh. Schwefelmangan (Mn S) in Form eines bei geringen Mengen lich-weiss, bei grösseren hellfleischroth erscheinenden, an der Luft d. braun werdenden, in gelbem Schwefelammonium und Alkalien unlö- in farblosem Schwefelammonium spurenweise löslichen, in Salzsäure petersäure und Essigsäure leicht löslichen Niederschlages. Bei sehr dünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst nach lan- Stehen an einem warmen Orte aus. — Lösungen, welche viel freie mon enthalten, neutralisire man fast mit Salzsäure, — solche, w sehr viel Chlorammonium enthalten, verdünne man mit Wasser, un ständige Abscheidung des Schwefelmangans zu bewirken.

6. *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken weissliche Niederschlag Manganoxydulhydrat (Mn O, H O), welche in Berührung m Luft bald bräunlich, endlich dunkel schwarzbraun werden, inden Oxydulhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphä Oxyduloxydhydrat übergeht. Ammen und kohlensaures Ammon den Niederschlag nicht auf, Salmiak aber verhindert die Fällung d Ammon gänzlich, die durch Kali theilweise. Von schon gebildeten derschlägen werden von Salmiaksolution nur diejenigen Theile aufg welche sich noch nicht höher oxydirt haben. Die Lösung des Ox hydrats in Salmiak beruht auf der Neigung der Manganoxydulsalze Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden. Die ammoniakalischen Lösu dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbr Manganoxyduloxydhydrat ab (Otto).

7. Tröpfelt man auf *Bleihyperoxyd* oder *Mennige* etwas einer M ganoxydul enthaltenden chlorfreien Flüssigkeit, fügt chlorfreie Salpe säure zu, kocht und lässt absitzen, so erscheint die Flüssigkeit — d gebildete Uebermangansäure — purpurroth.

8. *Kohlensaurer Baryt* fällt das Manganoxydul aus den wässeri Lösungen seiner Salze bei kalter Digestion nicht. Eine Ausnahme bi nur das schwefelsaure Manganoxydul.

9. Wird irgend eine Manganverbindung, fein zertheilt, mit 2 bi Thln. *Soda* am Platindraht oder auf einem von unten zu erhitzenden P tinblechstreifchen in der äusseren Gas- oder Löthrohr-Flamme geschm zen, so entsteht mangansaures Natron (Na O, Mn O_3), welches d Probe, so lange sie heiss ist, grün, nach dem Erkalten aber, wo sie r gleich unklar wird, blaugrün erscheinen lässt. Diese Reaction giebt d kleinsten Mengen Mangan zu erkennen.

10. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Löthrohrflamm Manganverbindungen zu klaren, violettrothen Gläsern auf, welche bei

rkalten amethystroth erscheinen und in der inneren Flamme, in Folge iner Reduction des Oxyds zu Oxydul, ihre Farbe verlieren. Das Borax-las erscheint bei grossem Gehalt an Manganoxyd schwarz, das Phos-horsalzglas aber verliert seine Durchsichtigkeit niemals. Letzteres wird n der inneren Flamme weit leichter farblos als ersteres.

§. 107.

c. Nickeloxydul (Ni O).

1. Das metallische Nickel ist im geschmolzenen Zustande silberweiss ins Graue spielend, glänzend, hart, dehnbar, strengflüssig; es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Glühen langsam, wird vom Magnete angezogen und kann selbst magnetisch werden. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Salpetersäure löst es sich leicht. Die Lösungen enthalten Nickeloxydul.

2. Das Nickeloxydul ist ein graues, sein Hydrat ein grünes Pulver. Beide sind an der Luft unveränderlich, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich.

3. Die Salze des Nickeloxyduls sind im wasserfreien Zustande meist gelb, im wasserhaltigen grün, die Lösungen derselben sind hellgrün. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich beim Glühen.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt die Lösungen der Nickeloxydulsalze mit starken Säuren bei Anwesenheit freier Säure nicht nieder, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich allmählich ein kleiner Theil des Nickels als schwarzes Schwefelnickel (Ni S) aus. — Essigsaures Nickeloxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum gefällt, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs der grösste Theil des Nickels aus.

5. *Schwefelammonium* bewirkt in neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff in alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel (Ni S), der in Schwefelammonium, namentlich wenn es freies Ammon enthält, nicht ganz unlöslich ist, daher die Flüssigkeit, aus welcher er sich abgesetzt hat, meist eine bräunliche Farbe zeigt. Essigsäure nimmt das Schwefelnickel kaum, Salzsäure sehr schwierig, Königswasser aber beim Erwärmen leicht auf.

6. *Kali* und *Natron* bewirken einen hellgrünen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat (Ni O, H O). Kohlensaures Ammon löst denselben — nach dem Auswaschen — zu einer grünlich-blauen Flüssigkeit auf, aus der Kali oder Natron den Nickelgehalt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat fällt.

7. *Ammon*, in geringer Menge zu Nickeloxydullösungen gesetzt, be-

wirkt eine geringe grünliche Trübung; bei grösserem Zusatz löst sich dieselbe leicht zu einer blauen, Nickeloxydul-Ammon enthaltenden Flüssigkeit auf. Kali oder Natron fällt aus dieser Lösung Nickeloxydulhydrat. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, bringt Ammon keine Trübung hervor.

8. *Cyankalium* bewirkt einen gelblich-grünen Niederschlag von Cyannickel (Ni Cy), der von einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer bräunlich-gelben Lösung von Cyannickel-Cyankalium (Ni Cy + K Cy) aufgenommen wird. Schwefelsäure und Salzsäure fällen, bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit, indem sie das Cyankalium zersetzen, aus dieser Lösung wiederum Cyannickel, welches in einem Ueberschusse dieser Säuren in der Kälte sehr schwer löslich, beim Kochen leichter löslich ist.

9. *Kohlensaurer Baryt* fällt bei kalter Digestion das Nickeloxydul nicht aus den wässerigen Lösungen seiner Salze, mit Ausnahme des schwefelsauren Nickeloxyduls.

10. *Salpetrigsaures Kali* unter Zusatz von Essigsäure fällt selbst concentrirte Nickellösungen nicht.

11. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Nickeloxydulverbindungen in der äusseren Flamme zu klaren Gläsern auf. Das Boraxglas ist heiss violett, erkaltet rothbraun, das Phosphorsalzglas ist heiss röthlich bis braunroth, erkaltet gelb oder röthlich-gelb. In der inneren Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas aber wird von reducirtem Nickel grau und trübe. Bei fortgesetztem Blasen vereinigt sich das Nickel, ohne zu einem Korn zu schmelzen, und das Glas wird farblos.

§. 108.

d. Kobaltoxydul (Co O).

1. Das metallische Kobalt ist röthlich-grau, schwach glänzend, ziemlich hart, dehnbar, schwer schmelzbar, oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Glühen langsam, verhält sich zu Säuren wie Nickel. Die Lösungen enthalten Kobaltoxydul.

2. Das Kobaltoxydul ist ein olivengrünes, sein Hydrat ein blassrothes Pulver. Beide lösen sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

3. Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die nicht zu concentrirten Lösungen derselben erscheinen hellroth bis zu bedeutender Verdünnung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich in der Glühhitze; nur das schwefelsaure Kobaltoxydul verträgt mässiges Glühen. — Dampft man eine Lösung von Chlorkobalt ein, so geht gegen das Ende die hellrothe Farbe in eine blaue über, — bei Zusatz von Wasser entsteht wieder eine rothe Lösung.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der Kobaltoxydulsalze mit starken Säuren, wenn sie freie Säure enthalten, nicht; wenn sie neutral sind, schlägt sich allmählich ein Theil des Kobalts als schwarzes Schwefelkobalt (CoS) nieder. — Essigsaures Kobaltoxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum, bei Abwesenheit freier Säure vollständig oder fast vollständig gefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Kobalt als schwarzes, wasserhaltiges Schwefelkobalt (CoS). Dasselbe ist in Alkalien und Schwefelammonium unlöslich, in Essigsäure kaum löslich, in Salzsäure sehr schwer löslich, in Königswasser beim Erwärmen leicht löslich.

6. *Kali* und *Natron* bewirken in Kobaltlösungen blaue Niederschläge von basischen Kobaltsalzen. Dieselben werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün, beim Kochen gehen sie in blassrothes, meist durch gebildetes Oxyd missfarbig erscheinendes, alkalihaltiges Kobaltoxydulhydrat über. In Kali- und Natronlauge sind sie unlöslich, neutrales kohlensaures Ammon aber löst sie nach dem Auswaschen vollständig zu intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeiten, in welchen etwas grössere Mengen von Kali oder Natron blaue Niederschläge hervorbringen, während die Flüssigkeiten noch violett bleiben.

7. *Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie Kali, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn jedoch zu einer röthlich-braunen Flüssigkeit, aus welcher bei Zusatz von Kali- oder Natronlauge ein Theil des Kobalts als blaues basisches Salz gefällt wird. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, entsteht bei Zusatz von Ammon kein Niederschlag.

8. Setzt man zu einer Kobaltlösung *Cyankalium*, so entsteht ein bräunlich-weisser Niederschlag von Kobaltcyanür ($CoCy$), der sich in überschüssiger Cyankaliumlösung leicht zu Cyankobalt-Cyankalium auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung Cyankobalt. Kocht man aber dieselbe mit überschüssigem Cyankalium und bei Anwesenheit freier Blausäure (bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure), so bildet sich Kobaltidcyankalium ($K_3, Co_2 Cy_6 = K_3$ Ckdy), in dessen Lösung Säuren keine Fällung bewirken.

9. *Kohlensaurer Baryt* verhält sich zu den Lösungen der Kobaltoxydulsalze wie zu denen des Nickeloxyduls.

10. Fügt man zu einer Kobaltoxydulauflösung salpetrigsaures Kali in nicht zu geringer Menge, dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und stellt an einen gelinde warmen Ort, so scheidet sich bei concentrirteren Lösungen sogleich oder sehr bald, bei verdünnteren erst bei längerem Stehen alles Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ($Co_2 O_3, 3 KO, 5 NO_3, 2 HO$) in Gestalt eines schön gelben krystallinischen Niederschlages ab. Die Bildungsweise desselben ist aus folgender Gleichung ersichtlich: $2 (CoO, SO_3) + 6 (KO, NO_3) + \overline{A} = KO, \overline{A} + 2 KO, SO_3 + Co_2 O_3, 3 KO, 5 NO_3 + NO_2$. Der Niederschlag ist in

reinem Wasser nur wenig, in Salzauflösungen und Weingeist nicht lich. Mit Wasser gekocht, löst er sich, jedoch nicht reichlich, zu rothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten klar bleibt und aus der A lien Kobaltoxydulhydrat fällen (Fischer, Aug. Stromeyer). Tre Reaction, ausgezeichnet zur Unterscheidung des Nickels vom Kobalt.

11. *Borax* löst Kobaltverbindungen in innerer und äusserer Fl zu klaren, prächtig blauen, bei Kerzenlicht violett, bei grossem K gehalt fast schwarz erscheinenden Gläsern auf. Diese Reaction ist ei charakteristisch als empfindlich. Phosphorsalz verhält sich ebens aber minder empfindlich.

§. 109.

e. Eisenoxydul (FeO).

1. Das metallische Eisen ist im reinen Zustande hell weissgra kohlehaltigen mehr oder weniger grau), glänzend, hart, dehnbar, h strengflüssig, wird vom Magnet angezogen. In Berührung mit Luft Feuchtigkeit bedeckt sich das Eisen mit Rost (Eisenoxydhydrat), b Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyduloxyd. — Salzsäure und dünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff Enthält das Eisen Kohle, so ist dem Wasserstoffgas Kohlenwasser beigemischt. Die Lösungen enthalten Oxydul. Verdünnte Salpeters löst das Eisen in der Kälte unter Stickoxydulentwickelung zu salpe saurem Oxydul, in der Wärme unter Stickoxydentwickelung zu salpe saurem Oxyd. Bei kohlehaltigem Eisen entwickelt sich auch etwas K lensäure, und es bleibt eine braune, in Alkalien lösliche, humusart Substanz, unter Umständen auch Graphit, ungelöst.

2. Das Eisenoxydul ist ein schwarzes, sein Hydrat ein weisses, feuchten Zustande unter Aufnahme von Sauerstoff schnell graugrün, e lich braunroth werdendes Pulver. Beide werden von Salzsäure, Schw felsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3. Die Eisenoxydulsalze haben wasserfrei eine weisse, wasserhalt eine grünliche Farbe; die Lösungen derselben erscheinen nur im concen trirten Zustande grünlich gefärbt. An der Luft nehmen sie Sauerstoff a und verwandeln sich unter Fällung basischer Oxydsalze in Oxyduloxyd salze. Die löslichen neutralen Eisenoxydulsalze röthen Lackmus und werden beim Glühen zerlegt.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt durch stärkere Säuren saure Auflösungen von Eisenoxydulsalzen nicht, neutrale oder durch schwache Säure angesäuerte ebenfalls nicht oder doch nur ganz unvollständig mit schwarzer Farbe nieder.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, in Salzsäure und Salpeter-

; leicht lösliches [illegible]
erhaltiges Eisen[illegible]
igen werden durch Zusatz [illegible]
ängerem Stehen [illegible]
ıg ab.

6. *Kali* und *Ammon* [illegible] einen Niederschlag [illegible]
nydrat (FeO, HO), der [illegible]
:h Aufnahme von Sauerstoff [illegible]
nutzig grün, zuletzt rothbraun [illegible]
lung durch Kali theilweise, [illegible]
:r Mitwirkung von Ammonsalzen [illegible]
ıngen schlägt sich, wenn sie [illegible]
ler.

7. *Ferrocyankalium* bewirkt in [illegible]
ssen Niederschlag von Kaliumeisen[illegible]
'ch Aufnahme von Sauerstoff aus der [illegible]
ıre oder Chlor verwandeln ihn sogleich [illegible]
$_2$) + 4 Cl = 3 K Cl + Fe Cl + 2 (Fe_4 Cfy [illegible]

8. *Ferridcyankalium* erzeugt einen [illegible]
n Eisenferridcyanür (Fe_3 Cfdy). [illegible]
rlinerblau in der Farbe nicht verschieden [illegible]
ılich, Kali aber zersetzt ihn mit Leichtigkeit [illegible]
nnung der Eisenlösung bewirkt das Reagens [illegible]
ırbung.

9. *Schwefelcyankalium* verändert oxydi[illegible]
iner Weise.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt die wäs[illegible]
ıydulsalze, mit Ausnahme des schwefelsau[illegible]
cht.

11. *Borax* löst Eisenoxydulverbindu[illegible]
ı gelben bis dunkelrothen Gläsern auf [illegible]
ırblos bis dunkelgelb. In der inneren Flam[illegible]
:eduction des gebildeten Oxyds zu Oxy[illegible]
horsalz verhält sich ähnlich, die Farbe [illegible]
alten noch stärker ab, die Reductionser[illegible]
ch ein.

§. 110.

f. Eisenoxyd (Fe_2O_3).

1. Das natürlich vorkommende krystalli[illegible]
grau, es giebt, wie auch alles künstlich dar[illegible]
braunrothes Pulver. — Das Hydrat ist mehr [illegible]

von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst; das Hyd-
das Oxyd schwerer, und erst bei längerem Erhitzen vollständig.

2. Die neutralen wasserfreien Eisenoxydsalze sind fast w
basischen Salze sind gelb oder rothbraun. Die Farbe der A
ist braungelb und wird beim Erhitzen rothgelb. Die löslichen
Salze röthen Lackmus und zersetzen sich beim Erhitzen.

3. *Schwefelwasserstoff* bewirkt in durch stärkere Säuren
sungen eine milchig weisse Trübung von ausgeschiedenem S
Eisenoxyd und Schwefelwasserstoff zersetzen sich nämlich ge
Der Wasserstoff entzieht dem Oxyd ein Drittel seines Sauerst
Wasser bildend. Das Oxydsalz geht dadurch in Oxydulsalz
Schwefel des zersetzten Schwefelwasserstoffs scheidet sich aus
tralen Lösungen entsteht ausser der Schwefelausscheidung bei
Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine vorübergehende Sch
Aus der Lösung von neutralem essigsauren Eisenoxyd schlägt S
wasserstoff den grössten Theil des Eisens nieder, bei Anwesenh
genügenden Menge freier Essigsäure dagegen scheidet sich nur
fel aus.

4. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schw
serstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisenoxyd als schwarzes
haltiges Eisensulfür (FeS), indem der Fällung eine Reduc
Oxydulsalz vorausgeht. Bei grosser Verdünnung bewirkt das R
nur eine schwärzlich grüne Färbung der Flüssigkeit. Das fein z
Eisensulfür setzt sich alsdann erst nach längerem Stehen ab. Di
lichkeitsverhältnisse des Eisensulfürs sind beim Eisenoxydul a
worden.

5. *Kali* und *Ammon* bewirken rothbraune, voluminöse, im
schuss der Fällungsmittel wie auch in Ammonsalzen unlösliche N
schläge von Eisenoxydhydrat (Fe_2O_3, 3 HO).

6. *Ferrocyankalium* erzeugt auch bei sehr bedeutender Verdü
einen prächtig blauen, in Salzsäure unlöslichen, durch Kali unter
scheidung von Eisenoxydhydrat zersetzbaren Niederschlag von E
Ferrocyanid (Berlinerblau): (Fe_4, Cfy_3). 2 (Fe_2Cl_3) + 3 (Cfy, 2 K
6 K Cl + Fe_4 Cfy_3.

7. *Ferridcyankalium* färbt Eisenoxydullösungen dunkler rothbr
bewirkt aber keinen Niederschlag.

8. *Rhodankalium* bringt in sauren Eisenoxydlösungen in Folge
Entstehung löslichen Eisenrhodanids eine höchst intensive blutr
Färbung hervor. Zusatz von essigsaurem Natron vernichtet dies
Salzsäure stellt sie wieder her. Mit Hülfe von diesem Reagens l
sich die Gegenwart des Eisenoxyds in Flüssigkeiten nachweisen, we
so verdünnt sind, dass kein anderes Reagens eine sichtbare Veränder
darin hervorbringt. Die entstandene rothe Färbung erkennt man in
chen Fällen am deutlichsten, wenn man das Proberöhrchen auf ein
Bogen weisses Papier stellt und von oben hineinsieht.

9. *Kohlensaurer Baryt* fällt schon in der Kälte alles Eisenoxyd als basischem Salz gemengtes Oxydhydrat.

10. Vor dem *Löthrohre* zeigen die Eisenoxydsalze dasselbe Verhal- wie die Oxydulverbindungen.

---

§. 111.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Betrachtet man das Verhalten r einzelnen Oxyde der vierten Gruppe zu Kalilauge, so liegt der Ge- nke nahe, dass man mit Hülfe derselben das im Ueberschusse der ılilauge lösliche Zinkoxyd leicht von den darin unlöslichen Oxyden isse trennen können. — Führt man aber den Versuch aus, so ergiebt ch leicht, dass mit dem Eisenoxyd, Kobaltoxydul etc. nicht ganz uner- bliche Antheile von Zinkoxyd niederfallen, so zwar, dass in dem alka- schen Filtrate dieses öfters nicht mehr nachzuweisen ist. Ganz unstatt- ıft würde vollends diese Methode sein, wenn gleichzeitig Chromoxyd ıgegen wäre, da sich kalische Lösungen von Zinkoxyd und von Chrom- xyd gegenseitig ausfällen (Chancel).

Betrachtet man ferner das Verhalten der einzelnen genannten Oxyde u Salmiak und überschüssigem Ammon, so kommt man auch hierbei zu ıer Meinung, dass sich durch die genannten Mittel das Eisenoxyd müsse rennen lassen von Kobalt-, Nickel- und Manganoxydul sowie von Zink- ›xyd. — Aber auch diese Methode, auf die gemengten Oxyde angewen- let, ist ungenau, indem sich mit dem Eisenoxyd immer mehr oder weni- ger bedeutende Antheile der anderen Oxyde niederschlagen, so dass man bei Anwendung dieses Verfahrens kleine Mengen von Kobalt, Mangan etc. gänzlich übersehen kann.

Weit besser als mit Salmiak und Ammon lassen sich die übrigen Oxyde der vierten Gruppe von Eisenoxyd mittelst kohlensauren Baryts trennen, indem dieser das Eisenoxyd in der That frei von Zinkoxyd und Manganoxydul und, wenn man vor dem Zusatz des kohlensauren Baryts Chlorammonium zufügt, auch frei von Nickel- und fast frei von Kobalt- oxydul niederschlägt.

Das Manganoxydul lässt sich von Kobalt- und Nickeloxydul sowie von Zinkoxyd zweckmässig trennen, indem man die gefällten Schwefel- metalle, nach dem Auswaschen, mit mässig verdünnter Essigsäure behan- delt, welche, unter Zurücklassung der übrigen, das Schwefelmangan löst.— Fällt man alsdann die essigsaure Lösung mit Kalilauge, so genügt die kleinste Spur eines Niederschlages, das Mangan vor dem Löthrohre mit Soda zu erkennen. — Behandelt man die in Essigsäure unlöslichen Schwefelmetalle, nach dem Auswaschen, mit ganz verdünnter Salzsäure, so löst sich unter Zurücklassung von fast allem Schwefelnickel und

Schwefelkobalt das Schwefelzink, und fällt man die zuvor zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekochte und stark eingeengte Flüssigkeit jetzt mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, so lässt sich das Zink durch Schwefelwasserstoff im Filtrate jedenfalls nachweisen.

Trocknet man das Filter, welches das Schwefelnickel und Schwefelkobalt enthält, verbrennt es in einem kleinen Porzellanschälchen und prüft ein Theilchen des Rückstandes mit Borax vor dem Löthrohre in der inneren Flamme, so lässt sich das Kobalt auch neben dem Nickel meist mit Sicherheit erkennen; weniger einfach ist die Erkennung des Nickels neben Kobalt. Sie kann jedoch mit Sicherheit auf drei verschiedenen Wegen erreicht werden. Alle setzen voraus, dass man beide Metalle durch Behandeln ihrer Oxyde oder Schwefelverbindungen mit Salzsäure oder Königswasser zunächst in Lösung bringt und diese durch Abdampfen bis auf einen möglichst kleinen Rest concentrirt. Der erste besteht alsdann darin, dass man die concentrirte Lösung mit salpetrigsaurem Kali in nicht zu geringer Menge versetzt, dann Essigsäure zufügt bis zur stark sauren Reaction, und an einem mässig warmen Orte längere Zeit, mindestens zwölf Stunden lang, hinstellt. Es scheidet sich dann das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ab; aus dem Filtrat kann das Nickel durch Natron oder Schwefelammonium gefällt werden. Der zweite besteht darin, dass man die ein wenig freie Säure enthaltende salzsaure Lösung beider Metalle zunächst stark verdünnt, dann mit Chlor sättigt, kohlensauren Baryt im Ueberschuss zufügt und 24 Stunden stehen lässt. Das Kobalt wird unter diesen Verhältnissen als schwarzes Kobaltoxyd vollständig gefällt, während das Nickel gelöst bleibt, und, nach Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure, mit Natron niedergeschlagen werden kann. — Der dritte beruht auf der Anwendung von Cyankalium. — Cyannickel wie Cyankobalt lösen sich nämlich in Cyankalium auf. Das Cyannickel wird aber aus dieser Lösung durch Säuren ausgeschieden, das Cyankobalt nicht, wenn die Lösung freie Blausäure enthielt und erhitzt wurde [1]). — Dieses Verhalten, d. h. das Entstehen eines Niederschlags in der unter den angegebenen Bedingungen bereiteten Auflösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium nach Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, zeigt die Anwesenheit des Nickels an. Was der Niederschlag sei, ob Cyannickel oder Kobaltidcyannickel, ist zum Zweck der Nickelerkennung ganz gleichgültig; man hat nur festzuhalten, dass kein Niederschlag entsteht, wenn Kobalt allein in der Lösung ist, da Kobaltidcyankalium von Salzsäure nicht zersetzt wird. Um die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge und überhaupt den Vorgang zu erklären, sind drei besondere Fälle ins Auge

---

[1]) Wobei sich aus dem anfangs entstehenden Cyankobalt-Cyankalium (K Cy, Co Cy) unter Mitwirkung der freien Cy H und des überschüssigen K Cy Kobaltidcyankalium ($K_3, Co_2 Cy_6$) bildet: $2(Co\,Cy, K\,Cy) + K\,Cy + Cy\,H = (K_3, Co_2\,Cy_6) + H$.

ssen, deren Verschiedenheit durch die ungleiche relative Menge des els und Kobalts bedingt wird:

1. Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq.
2. Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq. + x.
3. Ni : Co = 3 Aeq. + x : 2 Aeq.

Wir bekommen demnach im ersten Falle in die Lösung 1 Aeq. Kodcyankalium ($K_3, Co_2 Cy_6$) und 3 Aeq. Cyannickel-Cyankalium, Ni Cy, K Cy), und wenn wir dieser Lösung Salzsäure im Ueberschuss tzen, so erhalten wir, indem das Cyannickel-Cyankalium zersetzt l, und das Kalium im Kobaltidcyankalium mit dem Nickel im Cyanel seine Stelle tauscht, einen schmutzig-grünen Niederschlag von baltidcyannickel ($Ni_3, Co_2 Cy_6$), der alles Nickel und alles Kobalt ent-; ausserdem bildet sich Chlorkalium und Cyanwasserstoffsäure. — Im iten Falle bekommen wir ebenfalls einen Niederschlag von Kobaltidnnickel; dieser enthält aber jetzt wohl alles Nickel, nicht aber alles balt, denn der Ueberschuss des Kobaltidcyankaliums wird ja nicht setzt. — Im dritten endlich entsteht ein Niederschlag von Kobaltidnnickel, der alles Kobalt und einen Theil des Nickels enthält, gemengt unlöslichem Cyannickel, welches den Rest des Nickels enthält. Der tere ist entstanden wie im Falle 1., das Cyannickel aber durch Zerzung des überschüssigen Cyannickel-Cyankaliums. Es ergiebt sich raus aufs Deutlichste, dass Nickel immer eine nothwendige Bedingung m Entstehen des Niederschlages ist, und dass daher ein solcher über ine Anwesenheit keinen Zweifel lassen kann.

Eisenoxydul und Oxyd erkennt man neben einander, indem man f ersteres mit Ferridcyankalium, auf letzteres mit Ferrocyankalium ler besser mit Rhodankalium prüft. — Schliesslich muss noch erwähnt erden, dass die Oxyde der vierten Gruppe, ebenso wie die Thonerde, rch Alkalien, und was Eisenoxyd betrifft auch durch kohlensauren aryt, nicht gefällt werden können, wenn in den Lösungen nichtflüchtige rganische Substanzen (z. B. Zucker, Weinsteinsäure) enthalten sind.

§. 112.

Anhang zur vierten Gruppe: Uranoxyd ($U_2 O_3$).

Das Uranoxyd ist ziegelroth, sein Hydrat gelb. Beim Glühen gehen beide in dunkelschwarzgrünes Oxyduloxyd über. Die Lösungen des Uranoxyds in Säuren sind gelb. Schwefelwasserstoff verändert sie nicht, Schwefelammonium fällt, nach Abstumpfung der freien Säure, einen dunkelbraunen, sich langsam absetzenden, in Säuren, selbst Essigsäure, leicht löslichen, in Schwefelammonium nicht löslichen Niederschlag von Schwefeluran. — Ammon, Kali und Natron erzeugen gelbe, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von Uranoxyd-Alkali.

Kohlensaures Ammon sowie doppelt-kohlensaures Kali oder Natron bewirken gelbe Niederschläge von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welche sich im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht lösen. Kali oder Natron schlagen aus solchen Lösungen alles Uranoxyd nieder. — Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte vollständig. Ferrocyankalium fällt rothbraun (sehr empfindlich). Phosphorsalz und Borax lösen in der äusseren Flamme zu gelben, erkaltet gelbgrünen, in der inneren Flamme zu grünen Perlen.

§. 113.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

Eigenschaften der Gruppe. Die den angeführten Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle sind sowohl in verdünnten Säuren als auch in alkalischen Schwefelmetallen [1]) unlöslich, es werden daher die Lösungen dieser Oxyde durch Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen, gleichgültig, ob sie neutral sind, ob sie freie Säure oder freies Alkali enthalten. — Der Umstand, dass die Lösungen der Oxyde der fünften Gruppe auch bei Anwesenheit einer freien stärkeren Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, unterscheidet sie von den Oxyden der vierten, wie überhaupt von den Oxyden aller früheren Gruppen.

Zu besserer Uebersicht bringen wir die Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. Durch Salzsäure fällbare Oxyde, nämlich Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd;
2. durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde, als Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd.

Auf das Blei muss bei beiden Abtheilungen Rücksicht genommen werden, da die Schwerlöslichkeit seiner Chlorverbindung Verwechslung mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd möglich macht, aber kein Mittel zu vollständiger Abscheidung von den Oxyden der zweiten Abtheilung an die Hand giebt.

Erste Abtheilung der fünften Gruppe: durch Salzsäure fällbare Oxyde.

Besondere Reactionen.

§. 114.

a. Silberoxyd (AgO).

1. Das metallische Silber ist weiss, sehr glänzend, mässig hart, sehr dehnbar, ziemlich schwer schmelzbar. Es oxydirt sich kaum beim

[1]) Vergleiche jedoch Kupferoxyd und Quecksilberoxydul und -Oxyd, bei welchen der letztere Satz nur theilweise wahr ist.

nelzen an der Luft. Salpetersäure löst das Silber leicht, verdünnte wefelsäure und Salzsäure nicht.

2. Das Silberoxyd ist ein graubraunes, in Wasser nicht ganz unlöses, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet n Hydrat. Beim Erhitzen zerfällt es in Sauerstoff und metallisches Silber.

3. Die Salze des Silberoxyds sind nicht flüchtig, farblos; am Licht rden viele schwarz. Die löslichen verändern im neutralen Zustande anzenfarben nicht und werden beim Glühen zersetzt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* schlagen schwarzes, in ·dünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyanlium unlösliches Schwefelsilber (Ag S) nieder, welches von kochenr Salpetersäure leicht zersetzt und unter Abscheidung von Schwefel löst wird.

5. *Kali* und *Natron* fällen Silberoxyd in Form eines graubraunen ulvers, welches im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht, in Ammon ›er leicht löslich ist.

6. *Ammon*, wenn es in ganz geringer Menge zu neutralen Silberxydlösungen gesetzt wird, fällt Silberoxyd als braunen, im Ueberchuss des Ammons leicht löslichen Niederschlag. Saure Silberlösungen rerden nicht gefällt.

7. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber (Ag Cl). Bei sehr grosser Verdünnung lässt er die Flüssigkeit anfangs nur bläulich-weiss opalisirend erscheinen, bei längerem Stehen an einem warmen Orte aber sammelt sich das Chlorsilber am Boden des Gefässes. Das weisse Chlorsilber wird unter Einfluss des Lichtes erst violett, endlich schwarz; es löst sich nicht in Salpetersäure, leicht in Ammon zu Chlorsilber-Ammoniak. Aus dieser Verbindung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen alkalischer Chlormetalle lösen, namentlich beim Erhitzen, etwas Chlorsilber auf; beim Verdünnen der Lösungen scheidet sich jedoch dasselbe wieder aus. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber ohne Zersetzung zu einer nach dem Erkalten durchscheinenden, hornartigen Masse.

8. Werden Silberverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man weisse, glänzende, dehnbare Metallkügelchen unter gleichzeitiger Bildung eines schwachen dunkelrothen Beschlages, oder auch ohne einen solchen.

§. 115.

b. Quecksilberoxydul ($Hg_2 O$).

1. Das metallische Quecksilber ist grauweiss, spiegelnd, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei — 40° C., siedet bei 360° C. Es löst sich in Salzsäure nicht, in verdünnter kalter Salpeter-

zu salpetersaurem Oxydul, in concentrirter heisser zu salpetersaurem Oxyd.

2. Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, beim Erhitzen unter Zersetzung flüchtiges, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat.

3. Die Quecksilberoxydulsalze verflüchtigen sich beim Glühen meist unter Zersetzung. Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür verflüchtigen sich unzersetzt. Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus; das salpetersaure Quecksilberoxydul zerfällt beim Behandeln mit viel Wasser in hellgelbes, unlösliches basisches und in lösliches saures Salz.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in verdünnten Säuren wie auch in Schwefelammonium und in Cyankalium unlösliche Niederschläge von Quecksilbersulfür (Hg_2S). Einfach-Schwefelnatrium löst es, bei Gegenwart von etwas Aetznatron, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Zweifach-Schwefelnatrium ohne solche; die Lösung enthält Quecksilbersulfid (HgS). Von kochender concentrirter Salpetersäure wird das Quecksilbersulfür nicht, von Königswasser leicht zersetzt und gelöst.

5. *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken schwarze, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge. Die durch fixe Alkalien entstehenden Niederschläge sind Quecksilberoxydul, die durch Ammon entstehenden sind basische, Ammoniak oder Amid enthaltende Salze.

6. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* schlagen Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) als blendend weisses, feines Pulver nieder. Kalte Salzsäure und kalte Salpetersäure nehmen dasselbe nicht auf; wird es aber mit diesen Säuren lange gekocht, so löst es sich, wenn auch sehr schwierig und langsam, indem es von Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, von Salpetersäure aber in Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd. Königswasser und Chlorwasser lösen das Quecksilberchlorür leicht auf, indem sie es in Chlorid verwandeln. — Ammon und Kali zersetzen das Quecksilberchlorür; ersteres scheidet eine Verbindung von Quecksilber-Amidür mit Quecksilber-Chlorür (Hg_2NH_2, Hg_2Cl), letzteres Oxydul ab.

7. Bringt man auf *blankes Kupfer* einen Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydullösung, wäscht nach einiger Zeit ab und reibt den Fleck mit Wolle, Papier u. dergl. gelinde, so erscheint er silberweiss, metallglänzend. Bei schwachem Erhitzen verschwindet die scheinbare Versilberung, indem sich das ausgeschiedene Quecksilber verflüchtigt.

8. *Zinnchlorür* bewirkt in Quecksilberoxydullösungen einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der sich zu Quecksilberkügelchen vereinigen lässt, wenn man, nach dem Absetzen, die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit Salzsäure, der man auch wohl noch ewtas Zinnchlorür zusetzt, kocht.

Werden wasserfreie Quecksilberverbindungen mit wasserfreier ıg gemengt und, mit einer Sodaschicht überdeckt, in einer unten ıolzenen Glasröhre vor dem Löthrohre erhitzt, so tritt stets eine ıg in der Art ein, dass metallisches Quecksilber frei wird. ich oberhalb der erhitzten Stelle als grauer Sublimat an. Reibt ıselben mit einem Glasstäbchen, so vereinigen sich die feinen bertheilchen zu grösseren Kügelchen.

§. 116.

c. Bleioxyd (PbO).

Das metallische Blei ist bläulich-grau, auf frischem Schnitt glän- reich, dehnbar, leicht schmelzbar, in Weissglühhitze verdampfbar. r Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, beschlägt es die Kohle lbem Oxyd. Von Salzsäure und mässig concentrirter Schwefel- wird es, selbst in der Wärme, nur wenig angegriffen, verdünnte ersäure dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen, leicht.

. Das Bleioxyd ist ein gelbes oder röthlich-gelbes, heiss braunroth inendes, in Glühhitze schmelzbares Pulver. Sein Hydrat ist weiss. alpetersäure und Essigsäure werden beide leicht gelöst.

. Die Bleioxydsalze sind nicht flüchtig, meist farblos; die lös- röthen im neutralen Zustande Lackmus und zersetzen sich beim n.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in n verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelblei (PbS). heisser Salpetersäure wird dasselbe zerlegt. War dieselbe verdünnt, hält man, unter Abscheidung des Schwefels, alles Blei als salpeter- es Bleioxyd in Lösung, — war sie rauchend, so wird auch der vefel vollständig oxydirt und man erhält nur unlösliches schwefel- es Bleioxyd, — war sie von mittlerer Concentration, so machen sich e Processe geltend, d. h. ein Theil des Bleies wird als salpetersaures oxyd gelöst, der Rest als schwefelsaures Bleioxyd, zugleich mit dem xydirten Schwefel, abgeschieden. — Enthält eine Bleilösung ein sses Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch wefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser oder nach Ab- mpfung der Säure durch ein Alkali ein Niederschlag. — Fällt man e Bleilösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel freier lzsäure, so entsteht zuweilen ein rother Niederschlag von Chlorblei- hwefelblei, der jedoch durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in warzes Schwefelblei verwandelt wird.

5) *Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen basische Salze in Form eisser Niederschläge, welche in Ammon unlöslich, in Kali und Natron hwer löslich sind. In Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd bringt

(kohlensäurefreies) Ammon nicht sogleich einen Niederschlag hervor, indem sich lösliches drittelessigsaures Bleioxyd bildet.

6. *Kohlensaures Natron* fällt basisch kohlensaures Bleioxyd [z. B. 6 (PbO, CO_2) + PbO, HO] als weissen, im Uebermaass des Fällungsmittels, sowie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag.

7. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen in concentrirter Lösung schwere, weisse, in vielem Wasser, besonders beim Erhitzen, lösliche Niederschläge von Chlorblei ($PbCl$). Dasselbe wird von Ammon in basisches Chlorblei ($PbCl, 3PbO + HO$) verwandelt, welches ebenfalls ein weisses, aber in Wasser fast ganz unlösliches Pulver darstellt. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure ist das Chlorblei schwieriger löslich als in Wasser.

8. *Schwefelsäure*, auch *schwefelsaure Salze*, bewirken weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Niederschläge von schwefelsaurem Bleioxyd (PbO, SO_3). Die Fällung erfolgt aus verdünnten Lösungen und namentlich solchen, welche viel freie Säure enthalten, erst nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Es ist zweckmässig, einen ziemlichen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Reaction wird dadurch gesteigert, indem das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher ist als in Wasser. Am besten gelingt die Abscheidung kleiner Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd, wenn man nach dem Zusatz der Schwefelsäure im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann den Rückstand mit Wasser übergiesst. Von concentrirter Salpetersäure wird das schwefelsaure Bleioxyd in etwas aufgenommen, — kochende, concentrirte Salzsäure löst es schwierig, Kalilauge leichter auf. Auch in den Lösungen einiger Ammonsalze, namentlich der des essigsauren Ammons, löst es sich ziemlich leicht, verdünnte Schwefelsäure fällt es wieder daraus.

9. *Chromsaures Kali* erzeugt einen gelben, in Kali leicht löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd (PbO, CrO_3).

10. Bleiverbindungen geben, mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, sehr leicht weiche, dehnbare Metallkügelchen. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem gelben Anflug von Bleioxyd.

§. 117.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe sind in den entsprechenden Chlorverbindungen am deutlichsten charakterisirt, indem uns das verschiedene Verhalten dieser letzteren zu Wasser und Ammon sowohl Erkennung als auch Scheidung derselben gestattet. Kocht man nämlich den die drei Chlormetalle enthaltenden Niederschlag mit etwas viel Wasser, oder übergiesst man ihn wiederholt auf dem Filter mit siedendem Wasser, so löst sich

das Chlorblei auf, während Chlorsilber und Quecksilberchlorür ungelöst bleiben. Behandelt man alsdann diese mit Ammon, so wird das Quecksilberchlorür in den oben genauer bezeichneten schwarzen, im Ueberschuss des Ammons unlöslichen Niederschlag verwandelt, während sich das Chlorsilber im Ammon leicht löst und aus dieser Lösung beim Zusatz von Salpetersäure wieder niederfällt. (Bei kleinen Quantitäten ist es gut, zuvor den grössten Theil des Ammons durch Erhitzen zu verjagen.) — In der wässerigen Chlorbleilösung lässt sich das Blei durch Schwefelsäure leicht entdecken.

Zweite Abtheilung der fünften Gruppe. Durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde.

Besondere Reactionen.

§. 118.

a. Quecksilberoxyd (HgO).

1. Das Quecksilberoxyd erscheint entweder hochroth, krystallinisch, beim Zerreiben ein mattes gelbrothes Pulver gebend oder, aus der Lösung des salpetersauren Oxyds oder des Chlorids gefällt, als gelbes Pulver. Beim Erhitzen nimmt es vorübergehend eine dunklere Farbe an, in schwacher Glühhitze zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Von Salzsäure und Salpetersäure werden beide Modificationen aufgenommen.

2. Die Salze des Quecksilberoxyds verflüchtigen sich beim Glühen unter Zersetzung, Quecksilber-Chlorid, -Bromid und -Jodid unzersetzt. Die Salze sind meistentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das salpetersaure und das schwefelsaure Quecksilberoxyd werden durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zersetzt.

3. Wird *Schwefelwasserstoffwasser* oder *Schwefelammonium* in sehr geringer Menge zu Quecksilberoxydlösungen gesetzt, so erhält man nach dem Umschütteln einen völlig weissen Niederschlag; ein etwas grösserer Zusatz bewirkt, dass der Niederschlag gelb, orange bis braunroth wird; ein Ueberschuss der Fällungsmittel aber erzeugt ein rein schwarzes Präcipitat von Quecksilbersulfid (HgS). Diese je nach der Menge des Schwefelwasserstoffs eintretende Farbenveränderung des Niederschlages unterscheidet das Quecksilberoxyd von allen anderen Körpern. Sie hat ihre Begründung darin, dass zuerst eine weisse Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit unzersetztem Quecksilberoxydsalz (bei Quecksilberchlorid z. B. $HgCl + 2HgS$) entsteht, welche dann, je nachdem sie mehr und mehr mit schwarzem Sulfid gemengt wird, den Niederschlag in den angeführten Nüancen erscheinen lässt. Das Quecksilbersulfid wird weder von Schwefelammonium, noch von Kali oder Cyankalium

aufgenommen, in Salzsäure und in Salpetersäure ist es selbst beim Kochen ganz unlöslich. Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es bei Gegenwart von etwas ätzendem Kali oder Natron vollständig auf, Königswasser zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. — Enthält eine Quecksilberoxydlösung ein grosses Uebermaass von concentrirter Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

4. *Kali* bewirkt, in unzureichender Menge zu neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydlösungen gesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuss zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein basisches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxyd. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge nicht auf. In sehr sauren Auflösungen tritt die Reaction entweder nicht, oder nur unvollständig ein; bei Gegenwart von Ammonsalzen entstehen weder rothbraune, noch gelbe, sondern weisse Niederschläge. Der, welcher bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak aus Quecksilberchloridlösung gefällt wird, steht in seiner Zusammensetzung dem in 5. aufgeführten Niederschlage nahe.

5. *Ammon* bewirkt ganz ähnliche weisse Niederschläge, wie Kali bei Gegenwart von Salmiak; so fällt es z. B. aus Sublimatlösung Quecksilberchlorid-Quecksilberamid ($HgCl + HgNH_2$).

6. *Zinnchlorür* bewirkt, in geringer Menge zu Quecksilberoxydsalzen gesetzt, eine Reduction zu Oxydul, in Folge welcher ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) entsteht; im Ueberschuss zugefügt, entzieht es dem Quecksilber Sauerstoff und Säure oder den Salzbilder vollständig, es tritt wie bei dem Quecksilberoxydul eine Ausscheidung des Quecksilbers in metallischer Form ein. Der zuerst weisse Niederschlag wird daher grau und lässt sich — nach dem Absitzen — durch Kochen mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür zu Kügelchen vereinigen.

7. Zu metallischem *Kupfer* und mit *Soda* gemengt beim Erhitzen in einer Glasröhre, verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die des Oxyduls.

§. 119.

b. Kupferoxyd (CuO).

1. Das metallische Kupfer hat eigenthümlich rothe Farbe und starken Glanz, ist mässig hart, dehnbar, schmilzt ziemlich schwer, überzieht sich in Berührung mit Wasser und Luft mit grünem, basisch kohlensauren Oxyd, beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyd. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupfer selbst beim Kochen nicht oder kaum, in Salpetersäure leicht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Kupferoxydul ist roth, sein Hydrat gelb, beide gehen — an der Luft geglüht — in Oxyd über. Beim Behandeln des Oxyduls mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich metallisches Kupfer aus, während sich schwefelsaures Kupferoxyd löst, beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich weisses Kupferchlorür, welches sich in einem Ueberschusse der Säure löst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt wird.

3. Das Kupferoxyd ist ein schwarzes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat (CuO, HO) ist hellblau. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich beide mit Leichtigkeit.

4. Die neutralen Kupferoxydsalze sind meistens in Wasser löslich, die löslichen röthen Lackmus und erleiden, mit Ausnahme des Kupfervitriols, welcher eine etwas höhere Temperatur verträgt, schon in gelinder Glühhitze eine Zersetzung. Sie haben meist im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine blaue oder grüne Farbe, welche ihre Lösungen noch bei ziemlicher Verdünnung zeigen.

5. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* erzeugen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen braunschwarze Niederschläge von Kupfersulfid (CuS). Dasselbe löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in kaustischen Alkalien. Heisse Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es nicht oder doch nur sehr wenig auf; in Schwefelammonium aber löst sich etwas mehr, daher dieses Reagens zur Trennung des Kupfersulfids von anderen Schwefelmetallen weniger geeignet ist. Von kochender Salpetersäure wird das Schwefelkupfer leicht zersetzt und gelöst. Cyankaliumlösung nimmt es vollständig auf. — Enthält eine Kupferlösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

6. *Kali* oder *Natron* bewirkt einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO). Derselbe wird bei Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, nach einiger Zeit schon in der Kälte, sogleich aber beim Kochen mit der (nöthigenfalls verdünnten) Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, schwarz und verliert seine voluminöse Beschaffenheit. Das Oxydhydrat CuO, HO geht dabei in das wasserärmere Hydrat $3\,CuO, HO$ über.

7. *Kohlensaures Natron* fällt wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd ($CuO, CO_2 + CuO, HO$) als grünlich blauen, beim Kochen in braunschwarzes Oxydhydrat übergehenden, in Ammon zu einer lasurblauen, in Cyankalium zu einer bräunlichen Flüssigkeit löslichen Niederschlag.

8. *Ammon* bewirkt, in geringer Menge zur Lösung neutraler Kupferoxydsalze gesetzt, einen grünlich-blauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes. Derselbe löst sich in mehr zugesetztem Ammon sehr leicht zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit, welche ihre Farbe dem entstandenen basischen Kupferoxydammo-

aufgenommen, in Salzsäure und in Salpetersäure ist es selbst beim Kochen ganz unlöslich. Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es bei Gegenwart von etwas ätzendem Kali oder Natron vollständig auf, Königswasser zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. — Enthält eine Quecksilberoxydlösung ein grosses Uebermaass von concentrirter Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

4. *Kali* bewirkt, in unzureichender Menge zu neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydlösungen gesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuss zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein basisches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxyd. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge nicht auf. In sehr sauren Auflösungen tritt die Reaction entweder nicht, oder nur unvollständig ein, bei Gegenwart von Ammonsalzen entstehen weder rothbraune, noch gelbe, sondern weisse Niederschläge. Der, welcher bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak aus Quecksilberchloridlösung gefällt wird, steht in seiner Zusammensetzung dem in 5. aufgeführten Niederschlage nahe.

5. *Ammon* bewirkt ganz ähnliche weisse Niederschläge, wie Kali bei Gegenwart von Salmiak; so fällt es z. B. aus Sublimatlösung Quecksilberchlorid-Quecksilberamid ($HgCl + HgNH_2$).

6. *Zinnchlorür* bewirkt, in geringer Menge zu Quecksilberoxydsalzen gesetzt, eine Reduction zu Oxydul, in Folge welcher ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) entsteht; im Ueberschuss zugefügt, entzieht es dem Quecksilber Sauerstoff und Säure oder der Salzbilder vollständig, es tritt wie bei dem Quecksilberoxydul eine Ausscheidung des Quecksilbers in metallischer Form ein. Der zuerst weisse Niederschlag wird daher grau und lässt sich — nach dem Absitzen — durch Kochen mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür zu Kügelchen vereinigen.

7. Zu metallischem *Kupfer* und mit *Soda* gemengt beim Erhitzen in einer Glasröhre, verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die des Oxyduls.

§. 119.

b. Kupferoxyd (CuO).

1. Das metallische Kupfer hat eigenthümlich rothe Farbe und starken Glanz, ist mässig hart, dehnbar, schmilzt ziemlich schwer, überzieht sich in Berührung mit Wasser und Luft mit grünem, basisch kohlensaurem Oxyd, beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyd. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupfer selbst beim Kochen nicht oder kaum, in Salpetersäure leicht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Kupferoxydul ist roth, sein Hydrat gelb, beide gehen — an der Luft geglüht — in Oxyd über. Beim Behandeln des Oxyduls mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich metallisches Kupfer aus, während sich schwefelsaures Kupferoxyd löst, beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich weisses Kupferchlorür, welches sich in einem Ueberschusse der Säure löst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt wird.

3. Das Kupferoxyd ist ein schwarzes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat (CuO, HO) ist hellblau. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich beide mit Leichtigkeit.

4. Die neutralen Kupferoxydsalze sind meistens in Wasser löslich, die löslichen röthen Lackmus und erleiden, mit Ausnahme des Kupfervitriols, welcher eine etwas höhere Temperatur verträgt, schon in gelinder Glühhitze eine Zersetzung. Sie haben meist im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine blaue oder grüne Farbe, welche ihre Lösungen noch bei ziemlicher Verdünnung zeigen.

5. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* erzeugen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen braunschwarze Niederschläge von Kupfersulfid (CuS). Dasselbe löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in kaustischen Alkalien. Heisse Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es nicht oder doch nur sehr wenig auf; in Schwefelammonium aber löst sich etwas mehr, daher dieses Reagens zur Trennung des Kupfersulfids von anderen Schwefelmetallen weniger geeignet ist. Von kochender Salpetersäure wird das Schwefelkupfer leicht zersetzt und gelöst. Cyankaliumlösung nimmt es vollständig auf. — Enthält eine Kupferlösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

6. *Kali* oder *Natron* bewirkt einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO). Derselbe wird bei Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, nach einiger Zeit schon in der Kälte, sogleich aber beim Kochen mit der (nöthigenfalls verdünnten) Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, schwarz und verliert seine voluminöse Beschaffenheit. Das Oxydhydrat CuO, HO geht dabei in das wasserärmere Hydrat $3\,CuO, HO$ über.

7. *Kohlensaures Natron* fällt wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd ($CuO, CO_2 + CuO, HO$) als grünlich blauen, beim Kochen in braunschwarzes Oxydhydrat übergehenden, in Ammon zu einer lasurblauen, in Cyankalium zu einer bräunlichen Flüssigkeit löslichen Niederschlag.

8. *Ammon* bewirkt, in geringer Menge zur Lösung neutraler Kupferoxydsalze gesetzt, einen grünlich-blauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes. Derselbe löst sich in mehr zugesetztem Ammon sehr leicht zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit, welche ihre Farbe dem entstandenen basischen Kupferoxydammo-

niaksalz verdankt. So bildet sich z. B. bei schwefelsaurem Kupferoxyd $NH_3, CuO + NH_4O, SO_3$. In Lösungen, welche eine gewisse Menge freier Säure enthalten, entsteht durch Ammon kein Niederschlag, sondern es tritt, sobald letzteres vorwaltet, sogleich die lasurblaue Färbung ein. Dieselbe ist nur bei grosser Verdünnung nicht mehr sichtbar. Kali bewirkt in einer solchen blauen Lösung in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag von blauem Oxydhydrat, beim Kochen aber wird dadurch der gesammte Kupfergehalt als schwarzes Oxydhydrat gefällt. Kohlensaures Ammon zeigt zu Kupfersalzen dasselbe Verhalten wie reines Ammon.

9. *Ferrocyankalium* erzeugt bei mässiger Verdünnung einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer (Cu_2, Cfy), bei sehr starker Verdünnung dagegen nur eine röthliche Färbung. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren unlöslich, von Kali aber wird er zersetzt.

10. *Metallisches Eisen* überzieht sich in Berührung mit Kupferlösungen, wenn diese concentrirt sind, fast augenblicklich, bei grosser Verdünnung aber erst nach einiger Zeit mit einem kupferrothen Ueberzug von metallischem Kupfer. Etwas freie Säure beschleunigt die Reaction. — Giesst man eine Kupfer und etwas freie Salzsäure enthaltende Flüssigkeit in ein *Platinschälchen* (den Deckel des Tiegels) und bringt ein Stückchen *Zink* hinzu, so überzieht sich die blanke Platinfläche sehr bald mit einem auch bei sehr verdünnten Lösungen deutlichen Kupferüberzug.

11. Werden Kupferverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag regulinisches Kupfer, das man stets am besten erkennt, wenn man die Masse sammt den sie umgebenden Kohletheilchen in einem kleinen Mörser mit Wasser zerreibt und das Kohlenpulver abschlämmt. Die kupferrothen Metallflitterchen bleiben alsdann zurück.

12. Erhitzt man Kupfer, eine kupferhaltige Legirung oder eine sonstige Kupferverbindung in der inneren *Löthrohrflamme*, so färbt sich die äussere smaragdgrün. Zusatz von Chlorsilber steigert die Empfindlichkeit der Reaction in der Regel.

13. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Löthrohrflamme Kupferoxyd leicht. Die Perlen erscheinen heiss grün, kalt blau. In der inneren Flamme wird die Boraxperle farblos, die Phosphorsalzperle dunkelgrün; beide nehmen erstarrend braunrothe Farbe an.

§. 120.

c. Wismuthoxyd (BiO_3).

1. Das metallische Wismuth ist röthlich-zinnweiss, von mässigem Glanz, mittelmässig hart, spröde, schmilzt leicht, beschlägt beim Schmelzen auf Kohle dieselbe mit gelbem Oxyd, löst sich leicht in

Salpetersäure, kaum in Salzsäure, nicht in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Wismuth unter Entbindung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Wismuthoxyd ist ein gelbes, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdendes, in der Rothglühhitze schmelzbares Pulver. Das Wismuthoxydhydrat ist weiss. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3. Die Wismuthsalze sind mit Ausnahme weniger (Chlorwismuth) nicht flüchtig, die meisten werden beim Glühen zersetzt. Sie sind farblos oder weiss, in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische Salze zerlegt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in neutralen und sauren Lösungen schwarze, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelwismuth (BiS_3). Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es leicht. Wismuthlösungen, welche einen sehr bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, werden erst nach dem Verdünnen mit Wasser von Schwefelwasserstoff gefällt.

5. *Kali* und *Ammon* fällen Wismuthoxydhydrat als weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag.

6. *Kohlensaures Natron* fällt basisch kohlensaures Wismuthoxyd, (BiO_3, CO_2) als weissen, voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels sowie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag.

7. *Chromsaures Kali* schlägt chromsaures Wismuthoxyd (BiO_3, $2CrO_3$) als gelbes Pulver nieder. Dasselbe unterscheidet sich von chromsaurem Bleioxyd dadurch, dass es in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in Kali unlöslich ist.

8. *Verdünnte Schwefelsäure* fällt eine nur einigermaassen verdünnte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd nicht. Verdampft man bei Schwefelsäureüberschuss im Wasserbad zur Trockne, so bleibt eine weisse, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser stets klar lösliche Salzmasse (charakteristischer Unterschied von Bleioxyd). Bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich (aber oft erst nach Tagen) basisch schwefelsaures Wismuthoxyd (BiO_3, $SO_3 + 2$ aq.) in weissen, mikroskopischen, nadelförmigen Kryställchen ab, welche sich in Salpetersäure lösen.

9. Die Reaction, welche das Wismuthoxyd besonders auszeichnet, ist die Zerlegbarkeit seiner neutralen Salze durch *Wasser* in saure lösliche und basische unlösliche Salze. Wird daher eine Wismuthlösung mit vielem Wasser verdünnt, so entsteht, wenn keine zu grosse Menge freier Säure zugegen ist, sogleich ein blendend weisser Niederschlag. Bei Chlorwismuth ist die Reaction am empfindlichsten, indem das basische Chlorwismuth ($BiCl_3$, $2BiO_3$) in Wasser fast absolut unlöslich ist. Entsteht in salpetersauren Lösungen, in Folge der Anwesenheit einer zu grossen Menge freier Säure, durch Wasser kein Niederschlag, so ent-

steht er doch fast immer sogleich, wenn man Chlornatriumlösung zufügt. Weinsteinsäure verhindert die Fällung der Wismuthlösungen durch Wasser nicht.

10. Werden Wismuthverbindungen mit *Soda* gemengt im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so erhält man spröde, unter dem Hammer zerspringende Wismuthkörner. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem geringen, heiss orangefarbigen, kalt gelben Anflug von Oxyd.

§. 121.

d. Cadmiumoxyd (CdO).

1. Das metallische Cadmium ist zinnweiss, glänzend, nicht sehr hart, dehnbar, schmilzt unter der Rothglühhitze, verdampft etwas über dem Siedepunkte des Quecksilbers, lässt sich daher in einer Glasröhre leicht sublimiren. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit braunem, die Kohle beschlagendem Rauche von Oxyd. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwickelung auf, am leichtesten aber wird es von Salpetersäure gelöst.

2. Das Cadmiumoxyd ist ein braunes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist weiss. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind beide leicht auflöslich.

3. Die Cadmiumoxydsalze sind farblos oder weiss, zum Theil in Wasser löslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden beim Glühen zersetzt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen lebhaft gelbe, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelcadmium (CdS). Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. Lösungen mit zu grossem Säureüberschuss werden durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Verdünnen gefällt.

5. *Kali* oder *Natron* bewirken einen weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat (CdO, HO).

6. *Ammon* schlägt ebenfalls weisses Oxydhydrat nieder, überschüssiges Ammon aber löst den Niederschlag wieder leicht und vollständig zur farblosen Flüssigkeit auf.

7. *Kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von kohlensaurem Cadmiumoxyd (CdO, CO_2). Ammonsalze verhindern die Fällung nicht. Von Cyankaliumlösung wird der Niederschlag leicht auf-

genommen. Aus verdünnten Lösungen setzt er sich erst bei längerem Stehen ab.

8. Werden Cadmiumverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle, indem das reducirte Metall sogleich wieder verflüchtigt und beim Durchgange durch die äussere Flamme oxydirt wird, mit einem braungelben Anflug von Cadmiumoxyd, der sich am deutlichsten nach dem Erkalten wahrnehmen lässt.

---

§. 122.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der zweiten Abtheilung der fünften Gruppe können, wie angeführt, vom Quecksilberoxydul und Silberoxyd durch Salzsäure vollständig, vom Bleioxyd aber nur unvollständig geschieden werden. — Das Quecksilberoxyd ist von den anderen durch die Unlöslichkeit der ihm entsprechenden Schwefelungsstufe in kochender Salpetersäure unterschieden. Dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zu seiner Trennung dar; man hat nur dabei zu beachten, dass man die Schwefelmetalle, bevor man sie mit Salpetersäure kocht, von etwa anwesendem Chlorwasserstoff oder Chlormetall durch Auswaschen vollständig befreit. Die Reactionen mit Zinnchlorür oder metallischem Kupfer, wie auch die auf trocknem Wege, lassen es ausserdem, wenn das Oxydul entfernt ist, mit Leichtigkeit erkennen. — Wählt man den nassen Weg, so bringt man das Schwefelquecksilber am besten in Lösung, indem man es mit Salzsäure und einem Körnchen chlorsauren Kalis erhitzt. — Von den noch übrigen Oxyden scheidet sich das Bleioxyd bei Zusatz von Schwefelsäure aus. Die Abscheidung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser verdünnt und das unlöslich gebliebene schwefelsaure Bleioxyd sogleich abfiltrirt. Dasselbe kann auf trocknem Wege nach §. 116. 10 oder auch auf folgende Weise näher geprüft werden. Man übergiesst ein Theilchen mit etwas Lösung von chromsaurem Kali und erwärmt. Der weisse Niederschlag geht hierdurch in gelbes chromsaures Bleioxyd über. Wäscht man dieses aus, fügt etwas Kali- oder Natronlauge zu und erwärmt, so löst sich der Niederschlag klar auf, und säuert man nun mit Essigsäure an, so erhält man neuerdings einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. — Nach Abscheidung des Quecksilber- und Bleioxyds lässt sich das Wismuthoxyd durch im Ueberschuss zugesetztes Ammon vom Kupfer- und Cadmiumoxyd trennen, da die letzteren im Ammonüberschuss löslich sind. Löst man den abfiltrirten Niederschlag auf einem Uhrglase in einem oder zwei Tropfen Salzsäure und setzt Wasser zu, so gereicht die entstehende milchige Trübung zur Bestätigung. — Die Gegenwart einer bedeutenderen Menge

von Kupferoxyd verräth sich leicht durch die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung. Kleinere Mengen entdeckt man, indem man diese fast zur Trockne verdampft, ein wenig Essigsäure und dann Ferrocyankalium zusetzt. — Die Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd bewerkstelligt man am besten durch Cyankalium. Man fällt die Lösung beider durch Schwefelwasserstoff, trennt den Niederschlag durch Decantation oder Filtration von der Flüssigkeit und behandelt ihn dann mit etwas Wasser und einem Stückchen Cyankalium. Das Schwefelkupfer löst sich, während das gelbe Schwefelcadmium ungelöst bleibt.

§. 123.

Anhang zur fünften Gruppe: Palladiumoxydul (PdO).

Das Palladium hat grosse Aehnlichkeit mit dem Platin. Seine Farbe ist etwas dunkler. Es schmilzt sehr schwer, läuft an der Luft in dunkler Glühhitze blau an, erhält aber, stärker geglüht, seinen Metallglanz und seine helle Farbe wieder. Es löst sich schwierig in reiner, etwas leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, sehr wenig in kochender concentrirter Schwefelsäure, leicht in Königswasser. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. Sauerstoff zu Oxydul und Oxyd. Letzteres entwickelt, mit verdünnter Salzsäure erhitzt, Chlor und liefert Chlorürlösung. — Das Palladiumoxydul ist schwarz, sein Hydrat dunkelbraun, beide zerfallen, stark geglüht, in Sauerstoff und Metall. — Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser löslich, braun oder rothbraun, ihre Lösungen sind concentrirt rothbraun, verdünnt gelb, aus der des salpetersauren Oxyduls wird bei geringem Ueberschuss an Säure durch Wasser ein braunes basisches Salz gefällt. Beim Glühen werden sowohl die Sauerstoffsalze als das Chlorür zersetzt und hinterlassen Palladium. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus sauren oder neutralen Lösungen schwarzes Palladiumsulfür. Dasselbe löst sich nicht in Schwefelammonium, nicht in kochender Salzsäure, schwer in kochender Salpetersäure, leicht in Königswasser. — Aus der Lösung des Chlorürs fällt: Kali braunes basisches, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Salz, — Ammon fleischrothes Palladiumchlorür-Ammoniak ($PdCl, NH_3$), — Cyanquecksilber gelblich weisses, gelatinöses, in Salzsäure und in Ammon lösliches Palladiumcyanür. — Zinnchlorür erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben eine erst rothe, dann braune, endlich grüne Lösung, welche bei Zusatz von Wasser bräunlich roth wird. Eisenvitriol bewirkt eine sich an die Wände absetzende Fällung von Palladium, — Jodkalium fällt schwarzes Palladiumjodür, — Chlorkalium fällt aus ganz concentrirten Lösungen Kalium-Palladiumchlorür ($KCl, PdCl$) in goldgelben, in Wasser mit dunkelrother Farbe leicht löslichen, in absolutem Weingeist unlöslichen Nadeln.

§. 124.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Antimonoxyd, arsenige und Arseniksäure*).

Eigenschaften der Gruppe. Die den genannten Oxyden entsprechenden Schwefelungsstufen sind in verdünnten Säuren unlöslich. Mit alkalischen Schwefelmetallen verbinden sie sich zu löslichen Schwefelsalzen, in welchen sie die Rolle der Sulfosäuren spielen. Es werden daher oben genannte Oxyde, wie die der fünften Gruppe, durch Schwefelwasserstoff aus angesäuerten Lösungen vollständig gefällt. Die niedergeschlagenen Schwefelmetalle unterscheiden sich aber von denen der fünften Gruppe dadurch, dass sie sich in Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w. lösen und durch Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden.

Wir bringen die Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. solche, deren entsprechende Schwefelungsstufen in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich sind und beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron regulinische Metalle liefern, nämlich Goldoxyd und Platinoxyd;
2. solche, deren entsprechende Schwefelverbindungen in kochender Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind und beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron in Oxyde oder Säuren übergehen, welche sich mit dem Natron verbinden. Die angeführten Oxyde des Antimons, Zinns und Arseniks.

Erste Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 125.

a. Goldoxyd (AuO_3).

1. Das metallische Gold ist röthlich gelb, sehr glänzend, ziemlich weich, äusserst dehnbar, schmilzt schwierig, oxydirt sich beim Glühen

[1]) Die beiden Arseniksäuren werden bei den Säuren noch einmal aufgeführt. Sie wurden den Metalloxyden angereiht, weil das Verhalten des Schwefelarsens sie leicht mit einigen Oxyden der sechsten Gruppe verwechseln lässt und weil man beim Gange der Analyse das Schwefelarsen stets mit Schwefelantimon, Schwefelzinn u. s. w. in einem Niederschlage erhält.

an der Luft nicht, löst sich in Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwefelsäure nicht, wohl aber in Chlor enthaltenden oder Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, z. B. in Königswasser. Die Lösungen enthalten Goldchlorid.

2. Das Goldoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein kastanienbraunes Pulver. Beide werden durch Licht und Wärme reducirt, von Salzsäure leicht, von verdünnten Sauerstoffsäuren hingegen nicht gelöst. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ein wenig Goldoxyd. Wasser scheidet es aus den Lösungen wieder ab.

3. Sauerstoffsalze des Goldes sind so gut wie nicht bekannt. Die Haloidsalze sind gelb, ihre Lösungen zeigen diese Färbung bis zu grosser Verdünnung. Alle werden beim Glühen mit Leichtigkeit zerlegt. Neutrale Goldchloridlösung röthet Lackmus.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus einer neutralen oder sauren Goldchloridlösung alles Gold aus. Behandelt man in der Kälte, so ist der braunschwarze Niederschlag Goldsulfid (AuS_3), behandelt man in der Siedhitze, Goldsulfür (AuS). Die Niederschläge lösen sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure, wohl aber in Königswasser. Sie lösen sich nicht in farblosem Schwefelammonium, wohl aber in gelbem; leichter noch in gelbem Schwefelnatrium oder Schwefelkalium.

5. *Schwefelammonium* fällt braunschwarzes Goldsulfid (AuS_3). Ein Uebermaass des Fällungsmittels löst den Niederschlag nur dann wieder auf, wenn das Schwefelammonium überschüssigen Schwefel enthält.

6. *Ammon* bewirkt, jedoch nur in concentrirteren Lösungen, röthlich gelbe Niederschläge von Goldoxydammoniak (Knallgold). Je saurer die Lösung ist, und je mehr überschüssiges Ammon zugesetzt wird, um so mehr Gold bleibt gelöst.

7. Zinnchlorid enthaltendes *Zinnchlorür* (durch Vermischen von Zinnchlorürlösung mit ein wenig Chlorwasser leicht zu erhalten) erzeugt auch in höchst verdünnten Goldlösungen einen purpurrothen, zuweilen mehr violetten oder ins Braunrothe neigenden Niederschlag oder eine solche Färbung von sogenanntem Goldpurpur (einer wasserhaltigen Verbindung von Zinnoxyd-Goldoxydul mit Zinnoxyd-Zinnoxydul: $AuO, SnO_2 + SnO, SnO_2 + 4HO$). Der Niederschlag ist in Salzsäure unlöslich.

8. *Eisenoxydulsalze* reduciren das Goldchlorid in seinen Lösungen und scheiden metallisches Gold in Gestalt eines höchst feinen, braunen Pulvers daraus ab. Die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, erscheint bei durchfallendem Lichte schwärzlich-blau. Der getrocknete Niederschlag mit einer Messerklinge gedrückt, zeigt Metallglanz.

§. 126.

b. Platinoxyd (PtO_2).

1. Das metallische Platin ist hellstahlgrau, sehr glänzend, ziemlich hart, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich nicht beim Glühen an der Luft. — Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es nicht, Königswasser dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung enthält Platinchlorid ($PtCl_2$).

2. Das Platinoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein rothbraunes Pulver. Beide werden beim Erhitzen reducirt. Sie sind in Salzsäure leicht, in Sauerstoffsäuren schwer löslich.

3. Die Platinoxydsalze werden beim Glühen zerlegt. Sie haben eine gelbe Farbe. Das Platinchlorid ist rothbraun, seine Lösung bis zu grosser Verdünnung rothgelb; sie röthet Lackmus. Das Platinchlorid geht bei ganz schwacher Glühhitze in Platinchlorür ($PtCl$), bei stärkerer in Platin über. Eine Platinchlorür enthaltende Platinchloridlösung ist tief dunkelbraun.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt in der Kälte aus sauren und neutralen Lösungen, aber immer erst nach längerem Stehen, schwarzbraunes Schwefel-Platin (PtS_2) nieder. Erhitzt man jedoch die schwefelwasserstoffhaltige Lösung, so entsteht der Niederschlag sogleich. Alkalische Schwefelmetalle, namentlich höher geschwefelte, lösen ihn, wenn sie in grossem Ueberschuss angewendet werden. In Salzsäure, wie auch in Salpetersäure, ist das Schwefelplatin unlöslich, Königswasser nimmt es auf.

5. *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag, von einem grossen Uebermaasse des Fällungsmittels wird er, wenn dieses überschüssigen Schwefel enthält, langsam und schwierig, zuletzt aber vollständig aufgenommen. Säuren fällen ihn aus der rothbraunen Lösung unverändert.

6. *Kali* und *Ammon* bewirken in nicht allzu verdünnten, mit etwas Salzsäure vermischten Platinlösungen gelbe, krystallinische, in Säuren unlösliche, im Ueberschusse der Fällungsmittel beim Erhitzen lösliche Niederschläge von Kalium- und Ammonium-Platinchlorid, vergl. §. 88. 3 und §. 90. 4. Aus verdünnten Lösungen werden die Niederschläge erhalten, wenn man die mit Kali oder Ammon (oder besser mit Chlorkalium oder Chlorammonium) vermischte noch saure Lösung im Wasserbade zur Trockne bringt und den Rückstand mit schwachem Weingeist behandelt, bis die alkalischen Chlormetalle sich gelöst haben. — Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platinschwamm, das Kaliumplatinchlorid Platin und Chlorkalium.

7. *Zinnchlorür* bewirkt in Lösungen, welche viel freie Salzsäure enthalten, in Folge einer Reduction des Platinchlorids zu Plantinchlorür

an der Luft ni
felsäure nicht.
den Flüssigk
Goldchlorid.

2. Das
braunes Pul
Salzsäure l
Concentrirt
Wasser sel

3. S
Haloidsal
ser Verdi
Neutrale

4.
chloridl
braunsc
Siedhi
Salzsä
nicht
noch

Ueb
auf

ge
di
s

[illegible]

Zinn unter [illegible]
[illegible] Säure [illegible]
[illegible] beim E[illegible]
[illegible] Zinnoxyd. Sn[illegible]

[illegible] schwarzes oder graschwarzes [illegible]
[illegible] geschmolzen wird es re[illegible]
[illegible] Salpetersäure verwandelt es in
[illegible] Metazinnsäurehydrat.

[illegible] Zinnoxydulsalze werden beim Erhitzen zerlegt; sie sind fa[illegible]
[illegible] im neutralen Zustande Lackmus. Die Zi[illegible]
[illegible] Sauerstoff aus der Luft an und gehen theil[illegible]
[illegible] Auch das Zinnchlorür absorbirt im
[illegible] Zustande Sauerstoff, es bildet sich unlö-

:ul-Zinnchlorür und Zinnchlorid, daher wird die Lösung rs bald trübe, wenn das Glas oft geöffnet wird und wenig -handen ist, — daher löst sich nur ganz frisch bereitetes ar in luftfreiem Wasser, während sich aufbewahrte Zinnle nur in salzsäurehaltigem Wasser klar lösen lassen.

efelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren, nicht aber, ns nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen dunkelbraultiges Zinnsulfür (SnS). Eine sehr grosse Menge freier ann die Fällung verhindern. Das Zinnsulfür löst sich in wefelammonium nicht oder kaum, in gelbem, höher geschwet. Aus dieser Lösung fällen Säuren gelbes Sulfid, gemengt el. Das Zinnsulfür löst sich auch in Kali- und Natronlauge, ien aus diesen Lösungen braunes Sulfür. Kochende Salzsäure er Schwefelwasserstoff-Entwickelung; kochende Salpetersäure t es in unlösliches Metazinnsäurehydrat.

Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag von wasser-Zinnsulfür.

Kali, *Natron*, *Ammon*, sowie *kohlensaure Alkalien* fällen weisses, ses Zinnoxydulhydrat (SnO,HO), welches von überschüssili oder Natron leicht aufgenommen wird, im Uebermaasse der Fällungsmittel aber unlöslich ist. Dampft man die kalische rasch ein, so entsteht gelöst bleibendes Zinnoxyd-Kali, während sches Zinn niederfällt; dampft man dagegen langsam ein, so scheih krystallinisches wasserfreies Oxydul ab.

. *Goldchlorid* bewirkt in Zinnchlorür- oder mit Salzsäure vermischinnoxydulsalzlösungen, wenn denselben, ohne zu erwärmen, etwas :tersäure zugesetzt wird, einen Niederschlag oder eine Färbung von purpur (vergl. §. 125. 7).

8. Wird Zinnchlorür- oder Zinnoxydullösung zu überschüssiger *:ksilberchloridsolution* gesetzt, so entsteht, indem das Zinnsalz dem ecksilberchlorid die Hälfte seines Chlors entzieht, ein weisser Niederlag von Quecksilberchlorür.

9. Bringt man eine Zinnoxydul oder Zinnchlorür enthaltende Flüsgkeit mit einer Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid zummen, so scheidet sich, durch Reduction des ersteren, sogleich ein iederschlag von Berlinerblau ab. Diese Reaction ist äusserst empfind-ch, aber nur dann entscheidend, wenn sonstige reducirende Substanzen nicht zugegen sind.

10. Werden Zinnoxydulverbindungen mit *Soda* und etwas *Borax* oder besser mit einem Gemenge von gleichen Theilen *Soda* und *Cyankalium* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden Kohlentheilen in einem Mörserchen mit Wasser heftig drückend

reibt und die Kohle alsdann abschlämmt. Bei starkem Erhitzen der Zinnkörnchen beschlägt sich die Kohle mit weissem Oxyd.

§. 129.

b. Zinnoxyd (SnO_2).

1. Das Zinnoxyd ist ein weisses bis strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend braun werdendes Pulver. — Es bildet mit Säuren, Basen und Wasser zwei verschiedene Reihen von Verbindungen. — Das aus Zinnchloridlösung durch Alkalien gefällte Hydrat löst sich in Salzsäure leicht, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellte — das Metazinnsäurehydrat — nicht. Kocht man aber letzteres damit eine kurze Zeit, so nimmt es Salzsäure auf, giesst man nun den Ueberschuss derselben ab und fügt Wasser zu, so löst es sich darin klar auf. Die wässerige Lösung des gewöhnlichen Zinnchlorids wird durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt, während diese Säure in der wässerigen Lösung des Metazinnchlorids einen weissen Niederschlag von Metazinnchlorid erzeugt. Die verdünnten Lösungen beider Zinnchloride liefern beim Kochen Niederschläge von den den Chloriden entsprechenden Hydraten.

2. Die Zinnoxydsalze sind farblos. Die löslichen werden beim Glühen zersetzt; sie röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine an der Luft stark rauchende flüchtige Flüssigkeit.

3. *Schwefelwasserstoff* fällt aus sämmtlichen sauren und neutralen Lösungen, besonders beim Erhitzen, einen bei überschüssiger Zinnoxydlösung weissen, flockigen, bei überschüssigem Schwefelwasserstoff matt gelben Niederschlag. Ersterer ist wohl ohne Zweifel (eine Analyse desselben ist nicht bekannt) bei Zinnchloridlösung Zinnchlorid-Zinnsulfid, letzterer ist wasserhaltiges Zinnsulfid (SnS_2). Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen, auch eine sehr grosse Menge freier Salzsäure kann die Fällung verhindern. — Das Zinnsulfid löst sich etwas schwer in reinem, nicht in kohlensaurem Ammon, sowie in saurem schwefligsaurem Kali, leicht in Kali oder Natron, in alkalischen Schwefelmetallen, in concentrirter kochender Salzsäure, sowie in Königswasser. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Metazinnsäurehydrat. Beim Verpuffen des Zinnsulfids mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron erhält man schwefelsaures Natron und Zinnoxyd. Kocht man die Lösung des Zinnsulfids in Kali mit Wismuthoxyd, so bildet sich Schwefelwismuth und Zinnoxyd, welches letztere in der kalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

4. *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfid, ein Ueberschuss des Fällungsmittels nimmt ihn mit Leichtigkeit auf. Säuren scheiden aus dieser Lösung das Zinnsulfid wieder unverändert ab.

5. *Kali*, *Natron* und *Ammon*, *kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse Niederschläge, welche je nach der Beschaffenheit der Lösung Zinnoxydhydrat oder Metazinnsäurehydrat sind. Beide lösen sich in überschüssiger Kali- oder Natronlauge leicht.

6. Im Ueberschuss zugesetztes *schwefelsaures Natron* oder *salpetersaures Ammon* (wie überhaupt die meisten neutralen Salze der Alkalien) fällen aus Zinnoxydlösungen beider Art, sofern sie nicht zu sauer sind, alles Zinn als Oxyd- oder Metazinnsäurehydrat. Erhitzen begünstigt die Fällung:

$$[SnCl_2 + 4NaO, SO_3 + 4HO = SnO_2, 2HO + 2NaCl + 2(NaO, HO, 2SO_3)].$$

7. *Metallisches Zink* fällt aus Zinnchloridlösung bei Abwesenheit von freier Säure erst etwas metallisches Zinn, dann weisses Oxychlorid, — bei Gegenwart einer genügenden Menge von freier Salzsäure aber nur metallisches Zinn in Gestalt grauer Blättchen oder als schwammartige Masse. Nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz (Unterschied von Antimon).

8. Vor dem Löthrohre verhalten sich die Zinnoxydverbindungen wie die des Zinnoxyduls. — Auch beim Schmelzen in einer Glasröhre oder einem Tiegel wird Zinnoxyd durch Cyankalium leicht reducirt.

§. 130.

c. Antimonoxyd (SbO_3).

1. Das metallische Antimon ist bläulich-zinnweiss, glänzend, hart, spröde, leicht schmelzbar. Erhitzt man es auf Kohle vor dem Löthrohr, so stösst es einen dicken, weissen, die Kohle beschlagenden Rauch von Antimonoxyd aus; diese Erscheinung dauert noch eine Weile fort, auch wenn man die Probe aus der Flamme genommen hat, sie wird besonders deutlich, wenn man mit dem Löthrohr einen Luftstrom auf die Probe richtet. — Hält man dagegen diese ruhig, so dass der Rauch gerade aufsteigt, so umgiebt sich das Metallkorn mit einem Netze von spiessigen, glänzenden Antimonoxydkrystallen. Salpetersäure oxydirt das Antimon leicht, verdünnte verwandelt es fast ganz in Oxyd, siedende concentrirte in Antimonsäure; beide sind in Salpetersäure kaum löslich, doch finden sich in der vom Niederschlage abfiltrirten sauren Flüssigkeit stets Spuren von Antimon. Salzsäure, selbst kochende, greift das Antimon nicht an, Königswasser löst es leicht. Die Lösung enthält, je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration, Chlorür ($SbCl_3$) oder Chlorid ($SbCl_5$).

2. Das Antimonoxyd stellt je nach seiner Darstellungsweise entweder weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle, oder ein graulich-weisses Pulver dar. Es schmilzt in gelinder Glühhitze und verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höherer Temperatur. Von Salzsäure und Weinstein-

säure wird es leicht, von Salpetersäure kaum merklich gelöst. Kocht man es mit (chlorfreier) Salzsäure und (von Jodsäure freiem) Jodkalium, so erfolgt keine Jodausscheidung (Bunsen). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Antimonoxyd leicht reducirt.

3. Die Antimonsäure (SbO_5) ist blassgelb, die Hydrate derselben sind weiss. Jene und diese röthen feuchtes Lackmuspapier, lösen sich in Wasser kaum, in Salpetersäure nicht, in erhitzter concentrirter Salzsäure ziemlich leicht zu einer Antimonchlorid ($SbCl_5$) enthaltenden, bei Wasserzusatz sich trübenden Lösung. Beim Kochen der Antimonsäure mit Salzsäure und Jodkalium erfolgt Ausscheidung von Jod, welches sich in der vorhandenen Jodwasserstoffsäure mit brauner Farbe löst (Bunsen). — Beim Glühen giebt die Antimonsäure Sauerstoff ab und geht in antimonsaures Antimonoxyd (SbO_3, SbO_5) über. Von den antimonsauren Salzen ist fast nur das Kali- und Ammonsalz in Wasser löslich. Säuren fällen aus den Lösungen Antimonsäurehydrat, Chlornatrium fällt antimonsaures Natron (§. 89. 2).

4. Die Salze des Antimonoxyds werden grösserentheils beim Glühen zersetzt, die Haloidsalze verflüchtigen sich leicht und ohne Zersetzung. Die löslichen neutralen Antimonsalze röthen Lackmus; durch viel Wasser werden sie in unlösliche basische und lösliche saure Salze verwandelt. So scheidet *Wasser* aus der Lösung des Antimonchlorürs in Salzsäure einen weissen, voluminösen, nach einiger Zeit schwer und krystallinisch werdenden Niederschlag von basischem Chlorantimon (Algarothpulver), $SbCl_3, 5SbO_3$, ab. Weinsteinsäure löst den Niederschlag mit Leichtigkeit, sie verhindert daher auch die Fällung, wenn sie, vor dem Verdünnen mit Wasser, zugesetzt wird. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das basische Antimonchlorür von den unter gleichen Umständen gebildeten basischen Wismuthsalzen.

5. *Schwefelwasserstoff* schlägt das Antimonoxyd aus neutralen Lösungen unvollkommen, aus alkalischen nicht, oder wenigstens nicht vollständig, aus sauren aber, wenn die Menge der freien Säure (Mineralsäure) nicht allzu gross ist, vollständig als orangerothes, Wasser enthaltendes Antimonsulfür (SbS_3) nieder. Der Niederschlag wird von Kali und von alkalischen Schwefelmetallen, besonders wenn diese einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, leicht, von Ammon wenig, von doppeltkohlensaurem Ammon aber, wenn er frei von Antimonsulfid ist, fast nicht aufgenommen. In verdünnten Säuren, sowie in saurem schwefligsaurem Kali ist er unlöslich. Concentrirte kochende Salzsäure löst denselben unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

Beim Erhitzen an der Luft geht der Niederschlag in ein Gemenge von antimonsaurem Antimonoxyd mit Schwefelantimon über. Wird er mit salpetersaurem Natron verpufft, so erhält man schwefelsaures und antimonsaures Natron. — Kocht man die kalische Auflösung des Antimonsulfürs mit Wismuthoxyd, so entsteht Schwefelwismuth, und in der Lösung bleibt Antimonoxyd in Kali gelöst. Schmelzt man Schwefelanti

mon mit Cyankalium, so bekommt man regulinisches Antimon und Rhodankalium. Nimmt man die Operation in einem unten zu einer Kugel aufgeblasenen Röhrchen, oder in einem Strome von kohlensaurem Gas vor (siehe §. 131. 12), so bekommt man keinen Sublimat von Antimon. Erhitzt man hingegen mit Soda oder mit Soda und Cyankalium gemengtes Schwefelantimon in einem Strome von Wasserstoffgas (vergl. § 131. 4), so erhält man einen Antimonspiegel in der Röhre dicht hinter der Stelle, an welcher das Gemenge lag.

Aus der salzsauren Auflösung der Antimonsäure fällt Schwefelwasserstoff Antimonsulfid (SbS_5). Dasselbe löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge oder Ammon leicht, ebenso in concentrirter kochender Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

6. *Schwefelammonium* bewirkt in Antimonoxydlösungen einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfür. Ein Uebermaass des Fällungsmittels nimmt ihn, wenn es überschüssigen Schwefel enthält, leicht auf. Säuren schlagen aus dieser Lösung Antimonsulfid (SbS_5) nieder. Seine Orangefarbe erscheint jedoch alsdann meist durch beigemengten Schwefel heller.

7. *Kali, Natron, Ammon, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon* fällen aus den Lösungen des Antimonchlorürs oder einfacher Antimonoxydsalze, weit weniger vollständig und meist erst nach einiger Zeit aus den Lösungen des Brechweinsteins oder analoger Verbindungen, weisses voluminöses Antimonoxyd, welches in einem Uebermaasse von Kali oder Natron ziemlich leicht, in Ammon nicht, in kohlensaurem Natron nur in der Wärme löslich ist.

8. *Metallisches Zink* scheidet aus allen Antimonoxydlösungen, wenn sie keine freie Salpetersäure enthalten, metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Bringt man einige Tropfen einer etwas freie Salzsäure enthaltenden Antimonlösung in ein Platinschälchen (die Innenseite eines Platintiegeldeckels) und legt ein kleines Stückchen Zink in die Lösung, so scheidet sich unter Wasserstoffentwickelung Antimon aus. Der von der Flüssigkeit bedeckte Theil des Platins färbt sich hierdurch braun oder schwarz, selbst bei sehr verdünnten Lösungen, so dass ich diese neue Reaction als eine ebenso empfindliche wie charakteristische bestens empfehlen kann. — Durch kalte Salzsäure verschwindet der Fleck nicht, durch Erwärmen mit Salpetersäure sogleich.

9. Versetzt man eine Auflösung von Antimonoxyd in Kali- oder Natronlauge mit *salpetersaurem Silberoxyd*, so entsteht neben dem graubraunen Niederschlag von Silberoxyd ein tief schwarzer von Silberoxydul. Fügt man jetzt Ammon im Ueberschuss zu, so löst sich jenes, während dieses ungelöst bleibt (H. Rose). Das Silberoxydul entsteht nach dem Schema $KO, SbO_3 + 4AgO = KO, SbO_5 + 2Ag_2O$. — Diese höchst empfindliche Reaction bietet namentlich auch ein treffliches Mittel, Antimonoxyd neben Antimonsäure nachzuweisen.

10. Bringt man eine Auflösung von Antimonoxyd in eine Flasche, in welcher aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, so oxydirt sich das Zink nicht nur auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Wasser, sondern auch auf Kosten dessen im Antimonoxyd. Antimon scheidet sich also metallisch ab, ein Theil desselben verbindet sich aber im Moment der Abscheidung mit Wasserstoff zu Antimonwasserstoffgas (SbH_3). Nimmt man diese Operation in einer Gasentbindungsflasche vor, verschliesst die Oeffnung derselben mit einem Kork, in welchen der eine Schenkel einer Glasröhre gepasst ist, deren anderer in eine fein ausgezogene, am Ende abgekneipte Spitze ausgeht [1]), und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas, so erscheint die Flamme durch das bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs sich ausscheidende, in der Flamme verbrennende Antimon bläulich-grün; es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, der sich leicht an kalte Körper anlegt und von Wasser nicht gelöst wird. — Hält man aber einen kalten Körper, am besten eine Porzellanschale, in die Flamme, so setzt sich darauf das metallische Antimon höchst fein zertheilt, mit tiefschwarzer Farbe, als fast glanzloser Fleck ab. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas strömt, in der Mitte zum Glühen, so nimmt die bläulich-grüne Färbung der Flamme ab, und man erhält gleichzeitig zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon.

Da die Säuren des Arsens unter gleichen Umständen ähnliche Flecken von metallischem Arsen geben, so ist es nothwendig, die entstandenen näher zu prüfen, ehe man mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie aus Antimon bestehen oder solches enthalten. Bei den in einer Porzellanschale enthaltenen Flecken erreicht man seinen Zweck am einfachsten, indem man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — (durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit etwas überschüssigem kohlensauren Natron und Filtriren zu erhalten) übergiesst, wodurch sie nicht oder doch erst nach sehr langer Einwirkung verschwinden (während Arsenflecken sich sogleich lösen); — einen in der Glasröhre enthaltenen Spiegel dagegen erkennt man zunächst daran, dass er sich, wenn man ihn in der Röhre, durch welche noch Wasserstoff hindurchstreicht, erhitzt, nur bei höherer Temperatur verflüchtigt, dass das hierbei entweichende Wasserstoffgas nicht knoblauchartig riecht, dass es entzündet nur bei starkem Gasstrom auf Porzellan Flecken absetzt, und dass der Spiegel vor der Verflüchtigung zu kleinen glänzenden, mit der Loupe deutlich wahrnehmbaren Kügelchen schmilzt. — Eine sehr sichere Unterscheidung lässt sich ferner in der Art erzielen, dass man durch die den Anflug enthaltende Röhre einen

[1]) Bei genauen Prüfungen ist der zur Marsh'schen Arsenprüfung gehörige Apparat (§ 131. 10) anzuwenden.

ganz langsamen Strom von trocknem Schwefelwasserstoff leitet und den Spiegel mit einer einfachen Spirituslampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, mässig erhitzt. Das Antimon verwandelt sich alsdann in mehr oder weniger rothgelbes, in dicken Schichten fast schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man nun durch die nämliche Glasröhre einen schwachen Strom trocknen salzsauren Gases, so verschwindet das Schwefelantimon, wenn es eine dünne Schicht bildete, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in kurzer Zeit. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich leicht mit dem Chlorwasserstoff um, und das entstehende Antimonchlorür ist in dem Strome des salzsauren Gases ausserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so lässt sich in diesem die Gegenwart des Antimons mit Leichtigkeit durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Durch diese Vereinigung von Reactionen ist das Antimon von allen anderen Metallen mit Sicherheit zu unterscheiden.

11. Setzt man mit *Soda* und *Cyankalium* gemengte Antimonverbindungen im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so erhält man spröde Kügelchen von metallischem Antimon, welche an den eigenthümlichen Erscheinungen, unter denen sie sich oxydiren, leicht erkannt werden (vergl. §. 130. 1).

§. 131.

d. Arsenige Säure ($As O_3$).

1. Das metallische Arsen ist schwarzgrau, spiegelnd; an trockner Luft behält es seinen Glanz, an feuchter verliert es denselben, indem es sich mit Suboxyd überzieht; daher erscheint das käufliche Arsenmetall matt, auf den Krystallflächen bronzefarbig schillernd. Das Arsen ist nicht sehr hart, sehr spröde, es verdampft, ohne zuvor zu schmelzen, bei dunkler Glühhitze. Die Dämpfe haben einen höchst charakteristischen, knoblauchartigen Geruch, der von dem entstehenden dampfförmigen Arsensuboxyd herrührt. Erhitzt man das Arsen bei vollem Luftzutritt, so verbrennt es — bei stärkerer Hitze mit bläulicher Flamme — einen weissen Rauch von arseniger Säure ausstossend, der sich an kalte Körper anlegt. Erhitzt man es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so verflüchtigt es sich grösstentheils unoxydirt und legt sich über der erhitzten Stelle als glänzender schwarzer (in sehr dünnen Schichten braunschwarzer) Sublimat (als Arsenspiegel) an. — In Berührung mit Luft und Wasser oxydirt sich das Arsen langsam zu arseniger Säure; schwache Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen zu arseniger Säure, welche sich nur wenig im Säureüberschuss löst, starke verwandelt es theilweise in Arsensäure; von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gelöst, concentrirte kochende Schwefelsäure oxydirt es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu arseniger Säure.

2. Die arsenige Säure stellt meistens entweder eine durchsichtige, glasartige oder eine weisse, porzellanartige Masse dar. Zerrieben erscheint sie als ein sandiges, schweres, weisses Pulver. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen in weissen, geruchlosen Dämpfen. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so erhält man einen aus kleinen, glänzenden Oktaëdern und Tetraëdern bestehenden Sublimat. Von Wasser wird die arsenige Säure gleich einem fetten Körper nur schwierig benetzt; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Von Salzsäure, so wie von Kali- und Natronlauge wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Kochen mit Königswasser löst sie sich zu Arsensäure. Sie wirkt sehr giftig.

3. Die arsenigsauren Salze zerfallen grösstentheils beim Glühen, und zwar entweder in sich verflüchtigendes Arsen und arsensaures Salz, oder in arsenige Säure und Basis. — Von den arsenigsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure aufgenommen oder wenigstens zersetzt. Das wasserfreie Arsenchlorür ($AsCl_3$) ist eine farblose, an der Luft rauchende, flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit wenig Wasser mischen lässt, bei Zusatz von viel Wasser aber zerfällt in arsenige Säure, welche sich zum Theil ausscheidet, und Salzsäure, welche den Rest der arsenigen Säure in Lösung erhält.

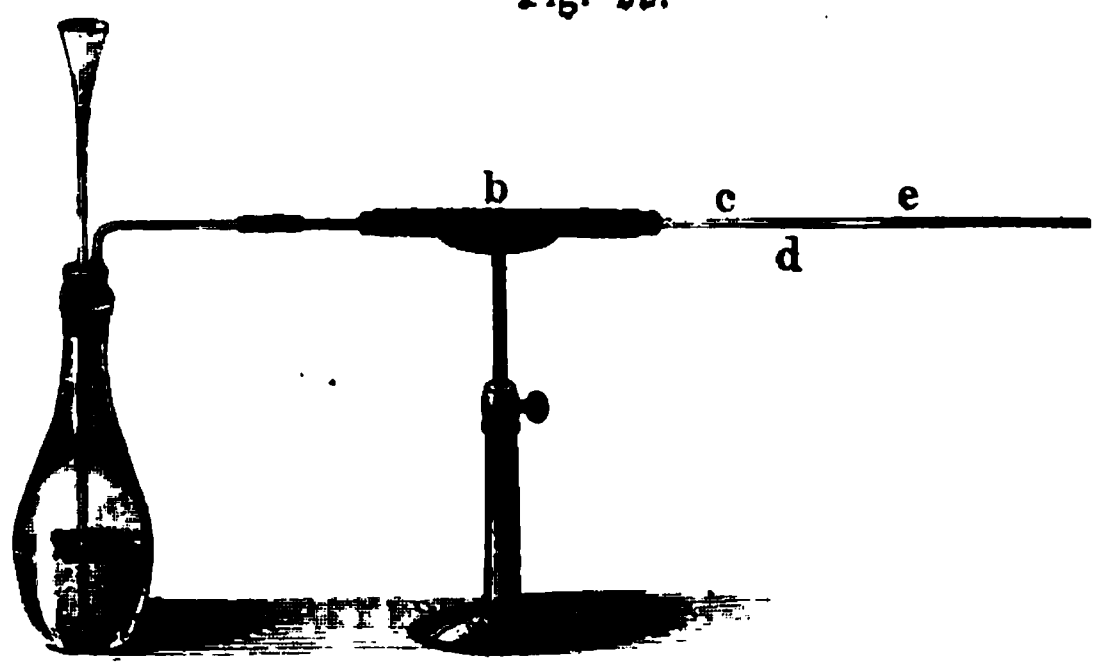
4. *Schwefelwasserstoff* färbt die wässerige Lösung der arsenigen Säure gelb, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, auch die wässerigen Lösungen neutraler arsenigsaurer Alkalien werden nicht gefällt; fügt man aber eine stärkere Säure zu, so entsteht sofort ein lebhaft gelber Niederschlag von arsenigem Sulfid (AsS_3). Derselbe bildet sich in gleicher Weise in der salzsauren Lösung der in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze. Selbst ein grosser Ueberschuss von Salzsäure hindert die vollständige Ausfällung nicht. Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen. Der Niederschlag wird von reinen, von einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien, sowie von alkalischen Schwefelmetallen schnell und vollständig, von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, fast nicht aufgenommen. Kochende Salpetersäure zersetzt und löst ihn leicht.

Digerirt man frisch gefälltes arseniges Sulfid mit saurem schwefligsauren Kali und schwefliger Säure, so löst es sich, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält, nach Verjagung der schwefligen Säure, arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali: $2AsS_3 + 8(KO, 2SO_2) = 2(KO, AsO_3) + 6(KO, S_2O_2) + S_3 + 7SO_2$. Bunsen.

Beim Verpuffen des arsenigen Sulfids mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron erhält man arsensaures und schwefelsaures Natron. Beim Kochen einer kalischen Lösung des arsenigen Sulfids mit hydratischem, kohlensaurem oder basisch salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht Schwefelwismuth und arsenigsaures Kali.

Mengt man Schwefelarsen mit drei bis vier Theilen kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Wasser, streicht die breiartige Masse auf kleine Glassplitterchen und erhitzt diese, nach gutem Austrocknen, in einer Glasröhre, durch welche trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, rasch zum Glühen, so wird, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein grosser Theil des Arsens reducirt und ausgetrieben. Einen Theil des ausgetriebenen erhält man in Form eines Metallspiegels in der Glasröhre, der Rest wird in dem Gas suspendirt fortgerissen und bewirkt, dass dasselbe, angezündet, mit bläulicher Flamme brennt, sowie dass man Arsenflecken auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanschale bekommt. Beim Zusammenschmelzen von Arsensulfür und kohlensaurem Natron entsteht zuerst Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenigsaures Natron: ($2\,AsS_3 + 4\,NaO, CO_2 = 3\,NaS, AsS_3 + NaO, AsO_3 + 4\,CO_2$). Beim Erhitzen zerfällt das arsenigsaure Natron in Arsen und arsensaures Natron ($5\,AsO_3 = 2\,As + 3\,AsO_5$), das Arsensulfür-Schwefelnatrium in Arsen und Arsensulfid-Schwefelnatrium ($5\,AsS_3 = 2\,As + 3\,AsS_5$), und durch die Einwirkung des Wasserstoffs wird auch das arsensaure Natron in Natronhydrat, Arsen und Wasser übergeführt. Es wird somit alles Arsen ausgetrieben mit Ausnahme des in die Form des Arsensulfid-Schwefelnatriums übergegangenen, welches Sulfosalz durch Wasserstoff nicht zersetzt wird (H. Rose). — Diese Reductionsmethode giebt zwar sehr genaue Resultate, sie gestattet jedoch nicht, Arsen von Antimon mit genügender Sicherheit zu unterscheiden, oder jenes neben diesem zu entdecken (vergl. §. 130. 5). Dem Apparat giebt man folgende Einrichtung:

Fig. 22.



a ist die Entwickelungsflasche, *b* eine Röhre mit Chlorcalcium, *c* die aus bleifreiem schwer schmelzbarem Glase bestehende Röhre, in welcher bei *d* das Glassplitterchen mit dem Gemenge liegt. Man erwärmt dieses, wenn der Apparat vollständig mit reinem Wasserstoffgas erfüllt ist, erst ganz gelinde, um etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen, dann plötzlich sehr stark, am besten mit der Löthrohrflamme, um das

Sublimiren unzersetzten Schwefelarsens zu verhüten. Bei *e* legt sich alsdann der Metallspiegel an. — Eine andere Methode, das Schwefelarsen in metallisches Arsen überzuführen, welche mit grösster Empfindlichkeit den Vorzug verbindet, Verwechselung des Arsens mit Antimon unmöglich zu machen, wird unter Nummer 12 dieses Paragraphen besprochen werden.

5. *Schwefelammonium* bewirkt ebenfalls die Bildung von arsenigem Sulfid. Es scheidet sich dasselbe jedoch, wenn die Lösungen neutral oder alkalisch sind, nicht aus, sondern bleibt als Schwefelarsen-Schwefelammonium gelöst. Bei Zusatz von freier Säure wird es aus dieser Lösung sogleich gefällt.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine oder nur eine ganz geringe gelblich-weisse Trübung, setzt man aber ein wenig Ammon zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd ($3AgO, AsO_3$). Derselbe entsteht natürlich sogleich, wenn die Lösung eines neutralen arsenigsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Der Niederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, wie auch in Ammon, auch in salpetersaurem Ammon ist er nicht unlöslich; löst man daher eine kleine Menge Niederschlag in viel Salpetersäure und stumpft diese alsdann mit Ammon ab, so erscheint der Niederschlag nicht wieder, weil er in dem entstandenen salpetersauren Ammon gelöst bleibt.

7. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter denselben Umständen wie das salpetersaure Silberoxyd einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd.

8. Löst man arsenige Säure in überschüssiger kaustischer Kali- oder Natronlauge, oder versetzt man die Lösung eines arsenigsauren Alkalis mit *ätzendem Kali* oder *Natron*, fügt alsdann ein wenig einer verdünnten *Kupfervitriollösung* hinzu, so erhält man eine klare, blaue Lösung, kocht man, so bekommt man einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul; in der Lösung hat man arsensaures Kali. Diese Reaction ist, wenn man nicht zu viel Kupferlösung nimmt, in hohem Grade empfindlich. Ist der rothe Niederschlag des Kupferoxyduls bei durchfallendem Lichte nicht mehr erkennbar, so wird er doch, auch wenn er in geringster Menge zugegen ist, noch mit grosser Deutlichkeit wahrgenommen, wenn man von oben in das Proberöhrchen sieht. Dass diese Reaction, so wichtig sie in einzelnen Fällen zur bestätigenden Prüfung auf arsenige Säure, vor Allem aber zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsensäure ist, nicht als Mittel dienen kann, die Anwesenheit des Arsens geradezu zu erforschen, versteht sich von selbst, da ja Traubenzucker und andere organische Substanzen aus Kupfersalzen auf die nämliche Art Kupferoxydul abscheiden.

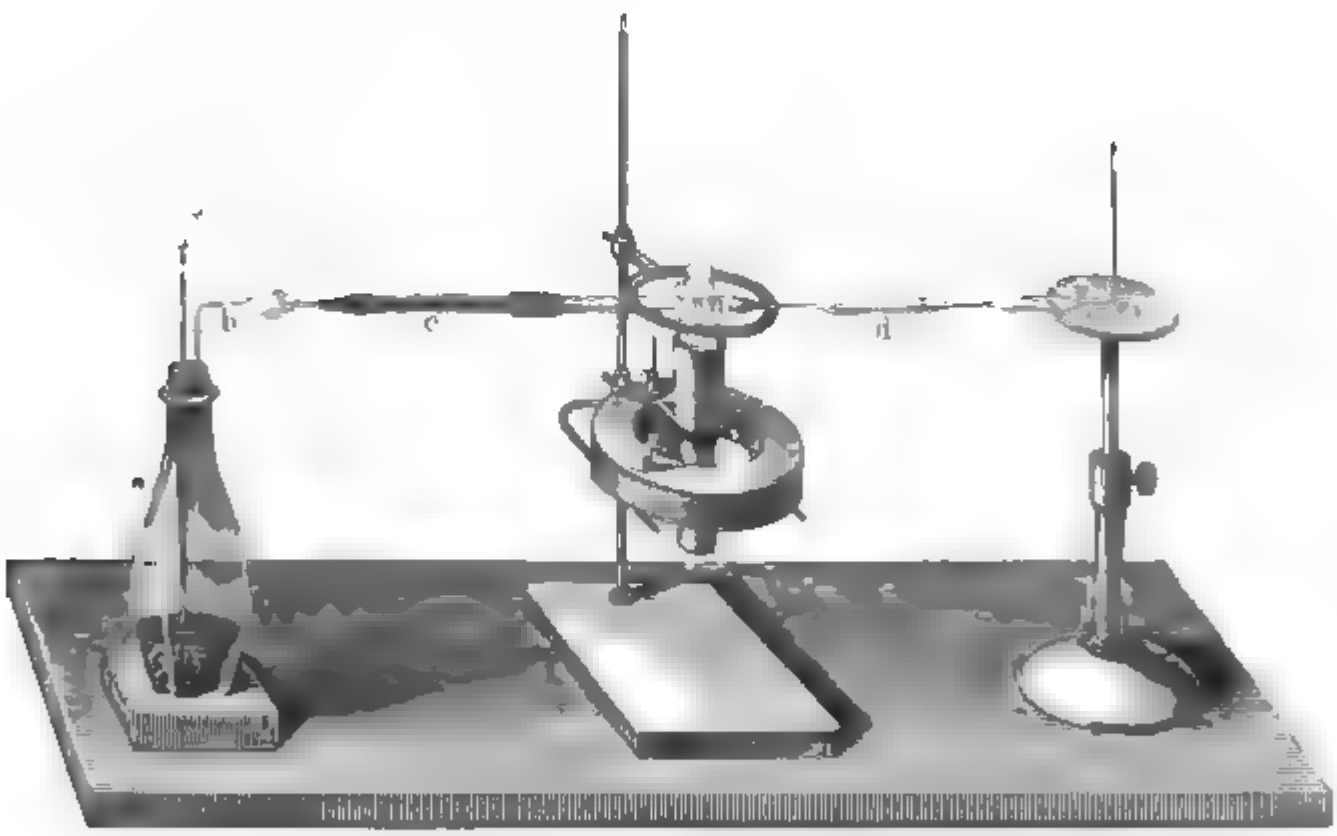
9. Erhitzt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure mit einem vollkommen blanken Kupferstreifen oder Kupferdrahte, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein eisen-

grauer metallischer Ueberzug, welcher sich, wenn er dicker wird, in schwarzen Schuppen ablöst. Erhitzt man das beschlagene Kupferstreifchen, nach dem Abwaschen der freien Säure, mit wässerigem Ammon, so trennt sich der Ueberzug von dem Kupfer und setzt sich in Flitterchen ab (Reinsch). Man beachte, dass diese nicht reines Arsen sind, sondern stets sehr viel Kupfer enthalten. Beim Erhitzen in einer lufthaltigen Röhre sublimirt ein wenig arsenige Säure, während relativ viel (Arsensäure enthaltendes) Kupferoxyd zurückbleibt (Fresenius).

Nur nachdem im Sublimate arsenige Säure nachgewiesen worden, ist die Reaction für Arsen wirklich entscheidend, da Antimon und andere Metalle sich unter gleichen Umständen in ähnlicher Art auf dem Kupfer niederschlagen.

10. Bringt man eine saure oder neutrale Auflösung der arsenigen Säure oder eines arsenigsauren Salzes mit *Zink*, *Wasser* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammen, so bildet sich auf dieselbe Weise gasförmiger Arsenwasserstoff (AsH_3), auf welche sich bei Anwesenheit einer Antimonverbindung Antimonwasserstoffgas erzeugt (vergl. §. 130. 10). Diese Reaction ist geeignet, die kleinsten Mengen von Arsen nachzuweisen. Man bedient sich hierbei des in Fig. 23 abgebildeten oder eines ähnlich construirten Apparates [1]).

Fig 23.



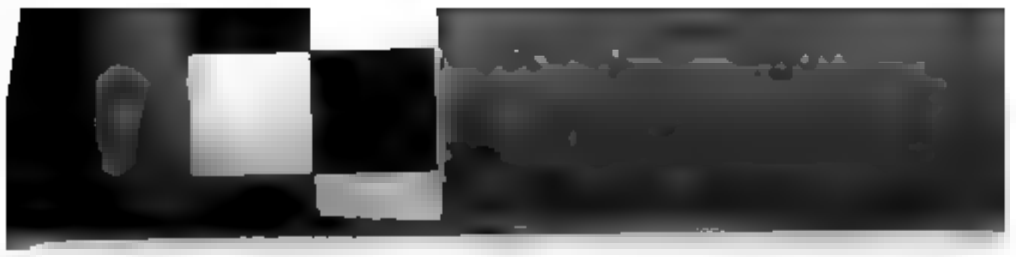
a ist die Entwickelungsflasche, *b* eine Kugel, in welcher sich mitgerissenes Wasser absetzt, *c* eine mit Baumwolle und Chlorcalciumstücken

[1]) Ich adoptire gern die von Otto in seinem ausgezeichneten Lehrbuche der Chemie empfohlene sehr zweckmässige Form des Marsh'schen Apparates.

gefüllte Röhre zum Trocknen des Gases. Dieselbe ist durch Kautschukröhren mit *b* und *d* verbunden. *d* sei im Lichten etwa 7 Millimeter weit (s. Fig. 24) und bestehe aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase. Bei genaueren Versuchen ziehe man die Röhre so aus, wie es die Figur 23 zeigt. Man entwickele jetzt in *a* aus reinem granulirten Zink und mit 3 Thln. Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, zweckmässig unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid, einen gleichförmigen und mässigen Strom Wasserstoffgas. — Sobald man sicher sein kann, dass alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet man das aus der Röhre *d* ausströmende Gas, wobei die Vorsichtsmaassregel, zuvor ein Tuch um die Flasche zu schlagen, wodurch man sich bei etwaiger Explosion vor Verletzung schützt, keineswegs zu verachten ist. — Man muss sich jetzt zuerst mit Sicherheit überzeugen, dass weder das Zink noch die Schwefelsäure Arsen enthält, und dies geschieht, indem man eine Schale von ächtem Porzellan wagerecht und in der Art in die Flamme hält, dass sich letztere auf der Fläche ausbreitet. Enthält das Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, so entstehen bräunliche oder braunschwarze Arsenflecken auf dem Porzellan. Ist dies nicht der Fall, so erhitzt man bei genaueren Versuchen auch noch die in der Figur bezeichnete Stelle des Rohres *d* mit der Berzelius'schen Lampe oder der Gaslampe andauernd zum Glühen und erwartet, ob sich nicht an dem verengten Theile der Röhre ein Arsenanflug zeigt. Hat man sich auf diese Weise überzeugt, dass das Wasserstoffgas rein ist, so giesst man durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit und spült dann die Röhre mit Wasser nach. Es ist dringend zu empfehlen, zuerst nur ganz wenig von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einzugiessen, denn enthält dieselbe irgend erhebliche Mengen von Arsen und man giesst etwas viel hinzu, so wird die Gasentwickelung oft so stürmisch, dass der Versuch nicht fortgesetzt werden kann.

Fig. 24.

Enthält nun die eingegossene Flüssigkeit eine Sauerstoffverbindung des Arsens oder Arsen in Verbindung mit einem Salzbilder, so entwickelt sich alsbald mit dem Wasserstoff Arsenwasserstoff, welcher die Flamme in Folge des ausgeschiedenen, in der Flamme verbrennenden Arsens, sogleich bläulich erscheinen lässt. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus der Flamme ein weisser Rauch von arseniger Säure, welcher sich an kalte Körper anlegt. Hält man jetzt eine Porzellanschale in die Flamme, so setzt sich das ausgeschiedene, noch nicht wieder oxydirte Arsen, in ganz ähnlicher Art wie das Antimon (vergl. §. 130. 10), in Gestalt schwarzer Flecken ab. Die des Arsens sind jedoch mehr braunschwarz, stark glänzend, die des Antimons, wie angeführt, matt und tief schwarz; auch lassen sich die Arsenflecke von den Antimonflecken leicht unterscheiden, wenn man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — übergiesst (vergl. §. 130. 10),



welche die Arsenflecken sogleich, die Antimonflecken nicht oder erst nach langer Einwirkung löst.

Erhitzt man die Röhre *d* an der durch die Figur angedeuteten Stelle, so setzt sich hinter derselben, in dem verengten Theile, ein glänzender Arsenspiegel an, welcher dunkler und weniger silberweiss ist als ein Antimonspiegel, auch daran leicht erkannt werden kann, dass er sich im Wasserstoffstrom, ohne zuvor zu schmelzen, sehr leicht forttreiben lässt, und dass dabei das entweichende (unangezündete) Gas den charakteristischen Arsengeruch in hohem Grade annimmt. Entzündet man das Gas, während man den Spiegel in der Röhre erhitzt, so setzt die Flamme an eine hineingehaltene Porzellanschale schon bei ganz schwachem Gasstrom Arsenflecken ab.

Die angegebenen Mittel genügen vollkommen, um Arsenflecken und Spiegel von Antimonanflügen zu unterscheiden, sie reichen aber oft nicht hin, um Arsen mit Gewissheit zu entdecken, wenn dasselbe zugleich mit Antimon vorhanden ist. Um in solchem Falle Gewissheit zu erlangen, verfährt man am besten folgendermaassen:

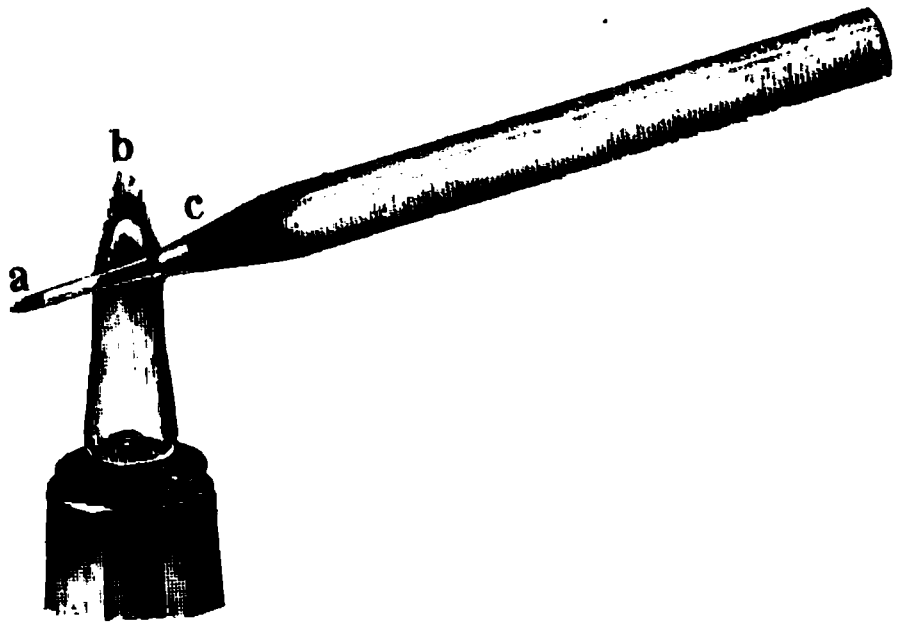
Man erhitzt die lange Röhre, durch welche das näher zu prüfende Gas streicht, an mehreren Stellen zum Glühen und verschafft sich auf diese Art möglichst starke Metallspiegel. Man leitet alsdann einen ganz schwachen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt die Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen zugegen war, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon anwesend ist, orangerothes oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber der Metallspiegel aus Arsen und Antimon bestanden hat, beide Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man jetzt durch die Röhre, welche Schwefelarsen, Schwefelantimon oder beide enthält, trocknes Chlorwasserstoffgas, ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas lange Zeit über das Schwefelarsen streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet, wie schon §. 130. 10 erwähnt, Alles aus der Röhre, war endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Schwefelantimon alsobald, das gelbe Schwefelarsen bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas Salmiakgeist in das Röhrchen hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel unterschieden werden. — Diese verschiedenen Reactionen in ihrer Vereinigung lassen eigenen Versuchen zufolge über die Anwesenheit des Arsens nie in Zweifel.

Die Methode, das Arsen durch Erzeugung von Arsenwasserstoff zu entdecken, wurde von Marsh zuerst angegeben.

11. Bringt man in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens (Fig. 25) ein Körnchen arsenige Säure (*a*), schiebt darüber ein durch Zerschlagen einer ganz frisch ausgeglühten Kohle gewonnenes Kohlen-

splitterchen *b* und erhitzt erst dieses, dann die arsenige Säure zum Glühen, so bildet sich, indem die Dämpfe der arsenigen Säure durch die

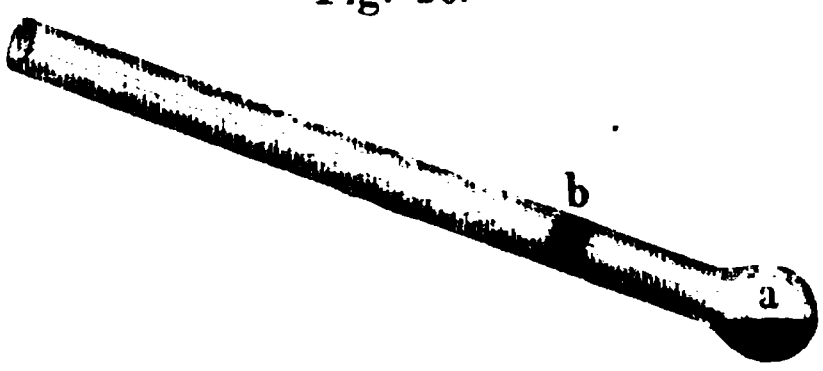
Fig. 25.

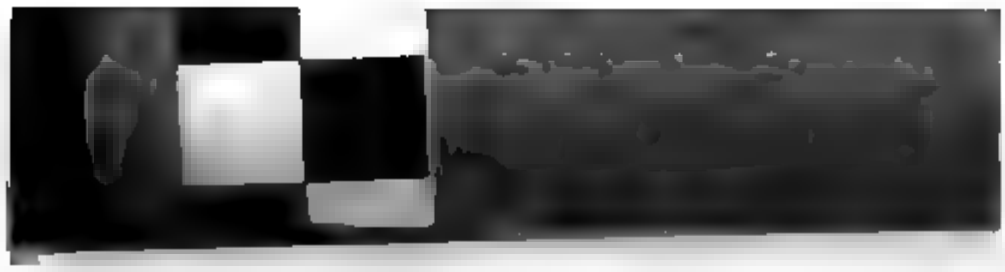


glühende Kohle reducirt werden, bei *c* ein Spiegel von metallischem Arsen, welcher sich, wenn man die Röhre zwischen *b* und *c* abschneidet und dann in geneigter Lage (so dass *c* oben ist) erhitzt, unter Verbreitung des knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. Es ist dies wie die einfachste, so die sicherste Methode, die reine arsenige Säure zu erkennen.

12. Werden arsenigsaure Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von gleichen Theilen trocknem *kohlensauren Natron* und *Cyankalium* zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen und je nach der Natur der Base auch diese reducirt, indem der Sauerstoff derselben einen Theil des Cyankaliums in cyansaures Kali verwandelt. Bei der Reduction von Schwefelarsen bildet sich Rhodankalium. — Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung in ein am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen (Fig. 26) und überschüttet sie mit der sechsfachen Quantität des ebenfalls völlig trocknen Gemenges. Die Kugel darf dadurch nur etwas mehr als halb angefüllt werden, widrigenfalls das schmelzende Cyankalium sich leicht in die Röhre hinaufzieht. Entweicht bei gelindem Erhitzen der Mischung noch etwas Wasser, so führt man ein zusammengedrehtes Papierstreifchen in die Röhre, um sie davon völlig zu befreien. Der Versuch gelingt in der That nur dann gut und sicher, wenn man auf das Austreiben des Wassers, das Trocknen und Reinigen der Röhre die grösste Sorgfalt verwendet. Die Reduction erfolgt beim stärkeren Erhitzen mit der Gas- oder Spirituslampe, wobei man nicht zu

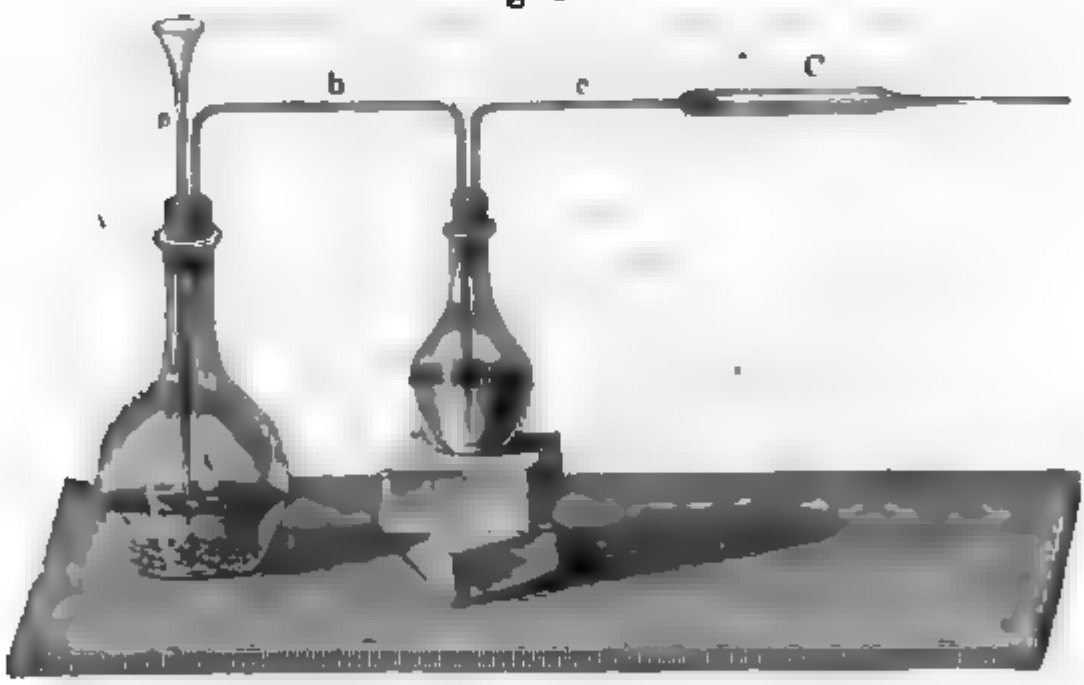
Fig. 26.





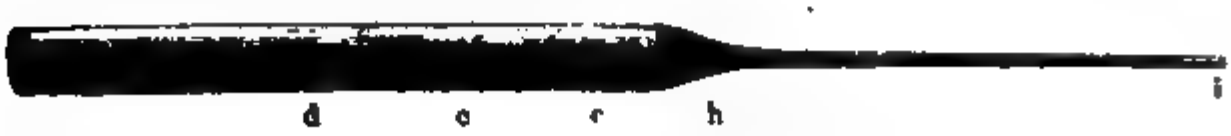
früh aufhören muss, indem es oft eine kleine Weile dauert, bis sich das Arsen vollständig sublimirt hat. Der Spiegel, welchen man bei *b* erhält, ist von ausgezeichneter Reinheit. Man bekommt einen solchen aus allen den arsenigsauren Salzen, deren Basen entweder gar nicht oder zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, die in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren. — Diese Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultats, auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Arsen, und wegen der Reinlichkeit, mit welcher sie ausgeführt werden kann, ganz besonders hervorgehoben zu werden. — Vorzüglich geeignet ist sie zur directen Darstellung metallischen Arsens aus Schwefelarsen, in welcher Beziehung sie zweifelsohne alle bisher angegebenen Methoden an Einfachheit und Genauigkeit übertrifft. — Die Empfindlichkeit der Reductionsmethode mit Cyankalium lässt sich ausserordentlich steigern, wenn man das Gemenge in einem Strome von trocknem kohlensauren Gas erhitzt. — Allen und jeden Anforderungen entsprechende Resultate bekommt man nach eigenen, in Gemeinschaft mit L. v. Babo angestellten Versuchen auf folgende Weise mit dem in Fig. 27 und 28 abgebildeten Apparat.

Fig. 27.



A ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von festem Kalkstein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom giebt) an-

Fig. 28.



gefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre *a* bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre *b* das Gas in den kleineren Kolben *B*, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat getrocknet wird. Die Röhre *c* führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 28 in $^1/_3$ ihrer Länge abgebildet ist, und welcher ich eine Weite von 8 Millimetern im Lichten zu geben pflege.

Wenn der Apparat zugerüstet ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduction bestimmte völlig trockne Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz mit 12 Thln. eines aus 3 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Cyankalium bestehenden, wohlgetrockneten Gemenges zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *e* ein und dreht alsdann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *de* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie sonst an irgend einem anderen Theile beschmutzt wird. Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch Eingiessen von Salzsäure einen mässigen Strom von Kohlensäure und trocknet das Gemenge aufs Sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Lampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden, und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil *c* (Fig. 28) durch eine Gas- oder Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten Gas- oder grösseren Weingeistlampe das Gemenge, von *d* nach *e* fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist. — Das reducirte Arsen legt sich bei *h* an, während ein kleiner Theil bei *i* entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen *c* langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach *h*. Ist dieses geschehen, so schmelzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von *i* nach *h* hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen bekommt. Man kann auf diesem Wege aus $^1/_{300}$ Gran Schwefelarsen noch vollkommen deutliche Metallspiegel darstellen. — Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen, auf gleiche Art behandelt, liefern keine Metallspiegel.

13. Wird arsenige Säure oder eine ihrer Verbindungen auf *Kohle* der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so verbreitet sich, besonders wenn der Probe noch etwas Soda zugesetzt wird, der mehrmals erwähnte charakteristische, an den des Knoblauchs erinnernde Geruch, welcher in der Reduction und Wiederoxydation des Arsens seinen Grund hat und selbst sehr kleine Spuren desselben erkennen lässt. Diese Reaction kann nichts-

destoweniger, wie alle, welche sich auf Gerüche gründen, zu Irrungen führen.

§. 132.

e. Arsensäure (AsO_5).

1. Die Arsensäure stellt eine wasserhelle oder weisse, an der Luft allmählich zerfliessende, in Wasser langsam, aber in grosser Menge lösliche Masse dar. Bei gelinder Glühhitze schmilzt sie ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und arsenige Säure, welche sich verflüchtigt. Sie wirkt sehr giftig.

2. Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich. Löslich sind von den sogenannten neutralen Salzen nur die mit alkalischer Basis. Die meisten neutralen und basischen arsensauren Salze ertragen starke Glühhitze, ohne zerlegt zu werden. Die sauren Salze verlieren ihren Säureüberschuss, indem er in arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt.

3. *Schwefelwasserstoff* fällt alkalische und neutrale Lösungen nicht, in angesäuerten veranlasst er zunächst unter Abscheidung von Schwefel eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, dann eine Fällung von arsenigem Sulfid. Dieser Process wiederholt sich, bis endlich alles Arsen als AsS_3; gemengt mit 2 S, ausgefällt ist (Wackenroder, Ludwig, H. Rose). Die Einwirkung erfolgt nie sogleich, in verdünnten Lösungen oft erst nach langem Stehen, z. B. nach 12 — 24 Stunden; sie wird durch Erwärmen (auf etwa 70° C.) sehr beschleunigt. Fügt man zur Auflösung der freien oder gebundenen Arsensäure schweflige Säure oder schwefligsaures Natron und etwas Salzsäure, so setzt sich die schweflige Säure (am schnellsten beim Erwärmen) mit der Arsensäure um, es entsteht arsenige Säure und Schwefelsäure. Fügt man jetzt Schwefelwasserstoff zu, so wird alles Arsen sofort als arseniges Sulfid gefällt.

4. *Schwefelammonium* verwandelt in neutralen und alkalischen Lösungen die Arsensäure in Arsensulfid, welches als Arsensulfid-Schwefelammonium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Säure wird diese Verbindung zersetzt, das Schwefelarsen scheidet sich ab. Die Abscheidung geht schneller vor sich, als aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen wird sie begünstigt. Ob auch dieser Niederschlag nur ein Gemenge von AsS_3 mit S_2 oder aber AsS_5, ist näher zu untersuchen.

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angegebenen Umständen einen sehr charakteristischen, rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd ($3AgO, AsO_5$), welcher in verdünnter Salpetersäure und in Ammon leicht löslich ist und auch von salpetersaurem Ammon etwas gelöst wird. Löst man daher ein

wenig des Niederschlags in sehr viel Salpetersäure, so entsteht oft beim Neutralisiren mit Ammon der Niederschlag nicht wieder.

6. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angeführten Umständen einen blaugrünlichen Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd ($2\,CuO, HO, AsO_5$).

7. Zu *Zink* bei Gegenwart von Schwefelsäure, zu *Kupfer*, zu *Cyankalium* und vor dem *Löthrohr* verhalten sich die arsensauren Verbindungen wie die der arsenigen Säure. Bewerkstelligt man die Reduction der Arsensäure durch Zink in einem Platinschälchen, so färbt sich das Platin nicht schwarz (Unterschied vom Antimon).

8. Bringt man zu einer klaren Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und nicht zu wenig Ammon die Lösung von Arsensäure oder die eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes, so scheidet sich bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnten nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia ($2\,MgO, NH_4O, AsO_5 + 12$ aq.) aus. Löst man ein Pröbchen des Niederschlages auf einem Uhrglase in einem Tropfen Salpetersäure, fügt ein wenig salpetersaures Silberoxyd zu und berührt die Lösung mit einem in Ammon getauchten Glasstäbchen, so bildet sich braunrothes arsensaures Silberoxyd (Unterschied der arsensauren von der phosphorsauren Ammon-Magnesia).

§. 133.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Ich werde im Folgenden zunächst die verschiedenen Wege bezeichnen, welche geeignet sind, Zinn, Antimon und Arsen neben einander zu erkennen oder von einander zu trennen, und sodann die Methoden besprechen, welche eine Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen jedes einzelnen Metalles ermöglichen.

1. Hat man ein Gemenge von Schwefelzinn, Schwefelantimon und Schwefelarsen, reibt man einen Theil desselben mit einem Theile trocknem kohlensauren Natron und einem Theile salpetersaurem Natron zusammen und trägt diese Mischung portionenweise in einen kleinen Porzellantiegel ein, in welchem man bei nicht zu starker Hitze 2 Thle. salpetersaures Natron im Schmelzen erhält, so erfolgt Oxydation der Schwefelmetalle unter schwacher Verpuffung. Die geschmolzene Masse enthält Zinnoxyd, arsensaures und antimonsaures Natron neben schwefelsaurem, kohlensaurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron. Die Hitze darf nicht so sehr gesteigert und das Schmelzen nicht so lange fortgesetzt werden, dass aus dem salpetrigsauren Natron Aetznatron entsteht. — Behandelt man die auf einen Porzellanscherben ausgegossene Masse mit kaltem Wasser bis zum vollständigen Aufweichen derselben, so bleiben beim Abfiltriren Zinnoxyd und antimonsaures Natron so gut wie vollständig

zurück, während sich das arsensaure Natron mit den übrigen Salzen löst. Versetzt man diese Lösung mit Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction, dann mit einer genügenden Menge salpetersaurer Silberlösung, so entsteht gewöhnlich ein Niederschlag von Chlorsilber (wenn die Reagentien oder der Niederschlag der Schwefelmetalle eine Chlorverbindung enthalten hatten) und etwas salpetrigsaurem Silberoxyd, filtrirt man diesen ab und fügt vorsichtig verdünntes Ammon zu, so entsteht zunächst in der Berührungsschicht, bei vollständiger Neutralisation der freien Säure aber in der ganzen Flüssigkeit, der charakteristische rothbraune Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd.

Wäscht man das Filter, in dem sich das Zinnoxyd und antimonsaure Natron befinden, einmal mit etwas Wasser, dann noch dreimal mit einer Mischung von Wasser und Weingeist zu gleichen Theilen, trocknet es, äschert es ein (was bei kleinen Mengen am besten gelingt, wenn man das zusammengedrehte Filterchen in einen spiralförmig gewundenen Platindraht steckt und dann in die äussere Hülle einer Flamme hält), bringt die Asche in eine unten zugeschmolzene, 5 bis 7^{mm} im Lichten weite 8 bis 10 Centimeter lange Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, fügt etwa die vierfache Menge Cyankalium zu und erhitzt über der Gas- oder Berzelius'schen Lampe [1]), so wird das Zinnoxyd und die Antimonsäure reducirt, und man erhält eine durch die feinzertheilten regulinischen Metalle graue geschmolzene Masse. Taucht man die am unteren Theile noch rothglühende Röhre in ein mit kaltem Wasser gefülltes Proberohr, so springt der die geschmolzene Masse enthaltende Theil ab und sinkt zersplittert in dem Wasser zu Boden. Beim Erwärmen löst sich die Salzmasse leicht, und durch mehrmaliges Auskochen mit erneuerten Wassermengen erhält man die Metalle rein. Giesst man jetzt das Wasser ab und erhitzt den Rückstand mit Salzsäure eben zum Kochen, so löst sich das Zinn oder ein Theil desselben unter Wasserstoffentwickelung zu Zinnchlorür auf, welches man in der Lösung mittelst Quecksilberchlorids oder einer Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid leicht, sicher und auch dann entdecken kann, wenn nur eine Spur zugegen ist. — Erwärmt man den im Röhrchen gebliebenen Rückstand noch mehrmals mit Salzsäure, so wird alles oder fast alles Zinn gelöst, und es bleibt das Antimon mit schwarzer Farbe zurück. Erhitzt man letzteres mit Salzsäure unter Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salpetersäure, so löst es sich, und fügt man jetzt Schwefelwasserstoffwasser zu, so erhält man einen orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon. Bei kleinen Spuren ist aber dessen Farbe oft nicht deutlich, weil die Trennung von Zinn keine vollständige ist. Man lässt daher den Niederschlag des unreinen Schwefelantimons absitzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag in ein wenig kochender Salzsäure, concentrirt die Lö-

---

[1]) Hierbei würde natürlicherweise eine Explosion entstehen, wenn man, durch Auswaschen nach gegebener Vorschrift, das salpetersaure Natron nicht entfernt hätte.

sung etwas und prüft sie dann im Platintiegeldeckel mit Zink, wodurch sogleich jeder Zweifel beseitigt und auch die kleinste Menge des Antimons entdeckt wird.

2. Anstatt das bei dem ersten Verfahren erhaltene Filter, auf welchem man das Zinnoxyd und das antimonsaure Natron gesammelt hat, einzuäschern, kann man auch den darauf befindlichen Niederschlag in ein wenig heisser Salzsäure lösen, das Filter mit Wasser auswaschen, die Flüssigkeit etwas concentriren und dann in einem Platinschälchen mit einem Stückchen Zink zusammenbringen. Das Antimon giebt sich sogleich an der Braunschwarzfärbung des Platins zu erkennen, das Zinn findet man, indem man, wenn das Stückchen Zink beinahe ganz gelöst ist, die Flüssigkeit abgiesst, den Rückstand mit etwas Salzsäure erhitzt und die Lösung wie in 1. auf Zinnchlorür prüft.

3. Hat man etwas grössere Mengen von Zinnoxyd und antimonsaurem Natron erhalten, so kann man sie auch durch Kochen mit concentrirter Natronlauge trennen, welche das Zinnoxyd löst, das antimonsaure Natron aber zurücklässt. Zusatz von etwas Weingeist nach dem Kochen, so dass er dem Volumen nach etwa $^1/_4$ der ganzen Flüssigkeit beträgt, ist zweckmässig, um der Lösung des antimonsauren Natrons vorzubeugen. Das Auswaschen des Niederschlages muss aus demselben Grunde mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Weingeist geschehen. Dampft man die alkalische Lösung ein, um den Weingeist zu verjagen, fügt dann Salzsäure und zuletzt Schwefelwasserstoff zu, so wird das Zinn als Schwefelzinn gefällt, während man das Antimon auf gleiche Weise aus der salzsauren Lösung des antimonsauren Natrons niederschlagen kann.

4. Behandelt man die gemengten Schwefelmetalle mit rauchender Salzsäure, so löst sich das Schwefelantimon und das Schwefelzinn, während das Schwefelarsen fast vollständig ungelöst bleibt. Behandelt man es mit Ammon und verdampft die Lösung unter Zusatz eines Körnchens von kohlensaurem Natron, so lässt sich aus dem Rückstande mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrome leicht ein Arsenspiegel erhalten. Die das Zinn und Antimon enthaltende Lösung kann man nach 2. behandeln.

Bei grossem Antimonüberschuss kann man letztere auch mit anderthalb-kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzen und kochen. Es löst sich alsdann ein grosser Theil des Antimons, während wenig Antimonoxyd enthaltendes Zinnoxyd zurückbleibt. In diesem kann nun das Zinn um so leichter nach der in 1. angegebenen Methode nachgewiesen werden (Bloxam).

5. Löst man Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen in Schwefelkalium, fügt einen grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure zu, digerirt einige Zeit im Wasserbade, kocht bis alle schweflige Säure verjagt ist und filtrirt, so enthält das Filtrat alles

Arsen als arsenige Säure (daraus durch Schwefelwasserstoff fällbar), während Schwefelantimon und Zinnsulfid ungelöst bleiben (Bunsen); löst man letztere in Salzsäure, so kann man Antimon und Zinn nach 2. nachweisen.

6. Bei der Analyse von Metalllegirungen erhält man öfters Zinnoxyd und Antimonoxyd zusammen als in Salpetersäure unlöslichen Rückstand. — Sind die Mengen bedeutend, so kann man das Antimonoxyd mit Weinsteinsäure ausziehen und in der Lösung durch Schwefelwasserstoff erkennen, das Zinnoxyd aber mittelst Cyankaliums reduciren; sind sie gering, so empfehle ich das in 1. angegebene Verfahren. — Eine vollständige Trennung beider Oxyde wird erzielt, wenn man dieselben im Silbertiegel mit Natronhydrat schmelzt, die Masse mit Wasser aufweicht und (dem Volumen nach) $^1/_3$ Weingeist zusetzt. Man erhält so das Zinnoxyd als Zinnoxydnatron in Lösung, während das antimonsaure Natron zurückbleibt (H. Rose).

7. Dass man Arsen und Antimon auch durch Behandlung des bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Spiegels mit Schwefelwasserstoff und Trennung der erzeugten Schwefelmetalle mit salzsaurem Gas scheiden und neben einander erkennen kann (§. 131. 10), rufe ich hier ins Gedächtniss, — aber auch auf folgende Art lassen sich Antimon und Arsen, wenn sie als Wasserstoffverbindungen gemengt sind, trennen. Man leitet die mit überschüssigem Wasserstoff gemengten Gase (nachdem man sie, um Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, durch eine Röhre geführt hat, die mit verdünnter Bleizuckerlösung benetzte Glassplitter enthält) in langsamem Strome in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Alles im Gase enthaltene Antimon fällt als schwarzes Antimonsilber nieder, während das Arsen als arsenige Säure in Lösung bleibt und in dieser durch vorsichtigen Zusatz von Ammon als arsenigsaures Silberoxyd oder — nach Ausfällung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure — mittelst Schwefelwasserstoffs nachgewiesen werden kann.

Zinnoxydul und Zinnoxyd lassen sich in der Art neben einander erkennen, dass man eine Probe der beide enthaltenden Lösung mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid oder einer Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid auf Oxydul, eine andere aber durch Eingiessen in eine concentrirte heisse Lösung von schwefelsaurem Natron auf Oxyd prüft.

Antimonoxyd lässt sich neben Antimonsäure durch die §. 130. 9. angeführte Reaction, — Antimonsäure neben Antimonoxyd durch Kochen des von anderen Substanzen freien Oxyds mit Salzsäure und Jodkalium (§. 130. 2. u. 3.) entdecken.

Arsenige Säure und Arsensäure lassen sich in Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd von einander unterscheiden. Enthält der Niederschlag wenig arsensaures und viel arsenigsaures Silberoxyd, so lässt sich ersteres nur dann erkennen, wenn man vorsichtig höchst verdünnte

Salpetersäure tropfenweise hinzufügt, durch welche zunächst das ge. arsenigsaure Silberoxyd gelöst wird.

Besser noch findet man kleine Mengen von Arsensäure neben arseniger Säure mittelst einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 132. 8.). — Arsenige Säure lässt sich neben Arsensäure auch an der durch erstere zu bewirkenden Reduction des Kupferoxyds leicht erkennen. — Soll die Schwefelungsstufe eines Schwefelarsens in einem Sulfosalze ermittelt werden, so kocht man die alkalische Lösung desselben mit Wismuthoxydhydrat, filtrirt von dem Schwefelwismuth ab und prüft nun, ob das Filtrat arsenige Säure oder Arsensäure enthält.

---

§. 134.

Anhang zur sechsten Gruppe: Molybdänsäure.

Das Molybdän ist silberweiss, sehr schwer schmelzbar, das Molybdänoxydul (MoO) schwarz, das Oxyd (MoO_2) dunkelbraun. Alle geben an der Luft erhitzt oder mit Salpetersäure behandelt in Molybdänsäure (MoO_3) über. — Diese stellt eine weisse, poröse Masse dar, welche sich in Wasser zu feinen Schüppchen zertheilt, sie schmilzt in Rothglühhitze, verflüchtigt sich in geschlossenen Gefässen erst bei sehr hoher Temperatur, an der Luft schon in Rothgluth und sublimirt zu durchsichtigen Blättchen und Nadeln. Die ungeglühte Säure löst sich in Säuren. Die Lösungen sind farblos, färben sich in Berührung mit Zink oder Zinn erst blau, dann grün, endlich unter Fällung von Oxydul schwarz, durch Digestion mit Kupfer (durch Reduction der Säure zu Oxyd) roth. Ferrocyankalium erzeugt einen rothbraunen, Galläpfelaufguss einen grünen Niederschlag. Wenig Schwefelwasserstoff färbt die Lösungen blau, mehr fällt braunschwarz; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint anfangs grün, setzt aber beim Stehen und Erwärmen noch braunschwarzes Dreifach-Schwefelmolybdän (MoS_3) ab. Der Niederschlag löst sich in alkalischen Schwefelmetallen, Säuren schlagen aus den entstandenen Sulfosalzen die Sulfosäure (MoS_3) wieder nieder. Beim Glühen an der Luft oder durch Erhitzen mit Salpetersäure geht das Schwefelmolybdän in Molybdänsäure über.

Die Molybdänsäure wird von den Lösungen reiner und kohlensaurer Alkalien leicht aufgenommen; aus den concentrirten Lösungen fällen Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure Molybdänsäure, welche sich bei grösserem Säurezusatz wieder löst. Die Lösungen der molybdänsauren Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt und geben dann auf Zusatz von Säuren einen braunschwarzen Niederschlag. — Das Verhalten der Molybdänsäure zu Phosphorsäure und Ammon siehe §. 143. 10.

B. Verhalten der Säuren und ihrer Radicale.

§. 135.

Die Reagentien, welche zur Ausmittelung der Säuren dienen, zerfallen wie die, welche wir zur Auffindung der Basen benutzen, in allgemeine oder auf die Gruppe hindeutende, und in specielle, das heisst solche, welche die einzelnen Säuren erkennen lassen. Die Bestimmung und Abgränzung der Gruppen lässt sich bei den Säuren kaum mit der Schärfe vornehmen, mit welcher dies bei den Basen möglich war.

Die zwei Hauptabtheilungen, in welche die Säuren zerfallen, sind die der anorganischen und die der organischen Säuren. Die Charakterisirung dieser Abtheilungen nehmen wir hier in der Art vor, welche für analytische Zwecke die geeignetste ist, und ohne Rücksichtnahme auf theoretische Betrachtungsweisen. Wir gründen nämlich die Unterscheidung auf das Verhalten in höherer Temperatur und rechnen alle diejenigen Säuren zu den organischen, deren Salze (insbesondere die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis) beim Glühen unter Kohleabscheidung zersetzt werden. Es hat dieses Merkmal den Vorzug, dass es leicht in die Augen fällt und durch einen höchst einfachen vorläufigen Versuch sogleich über die Hauptabtheilung, in welche die Säure zu rechnen ist, Gewissheit giebt. — Die Salze der organischen Säuren mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis gehen beim Glühen in kohlensaure Verbindungen über.

Wie es bei den Basen geschehen ist, so soll auch hier eine Totalübersicht aller in das Buch aufgenommenen Säuren der Betrachtung der einzelnen vorangehen.

§. 136.

Uebersicht der Säuren.

I. Anorganische Säuren:

Erste Gruppe.

Abtheilung a.	Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure (selenige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).
Abtheilung b.	Schwefelsäure (Kieselfluorwasserstoffsäure).
Abtheilung c.	Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.
Abtheilung d.	Kohlensäure, Kieselsäure.

Zweite Gruppe:
Chlor und Chlorwasserstoffsäure, Brom und Bromwasserstoffsäure, Jod und Jodwasserstoffsäure, Cyan und Cyanwasserstoffsäure nebst Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Schwefel und Schwefelwasserstoffsäure, (salpetrige und unterchlorige Säure).
Dritte Gruppe:
Salpetersäure, Chlorsäure.

II. Organische Säuren.
Erste Gruppe:
Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, (Traubensäure).
Zweite Gruppe:
Bernsteinsäure, Benzoësäure.
Dritte Gruppe:
Essigsäure, Ameisensäure.

I. Anorganische Säuren.

§. 137.

Erste Gruppe.

Säuren, welche durch Chlorbaryum aus neutralen Lösungen gefällt werden.

Wir bringen diese Gruppe der Uebersichtlichkeit wegen in vier Abtheilungen und unterscheiden:

1. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung zerlegt werden, auf die man deswegen schon bei der Prüfung auf Basen hingewiesen wird, nämlich arsenige Säure, Arsensäure und Chromsäure (anhangsweise werden aufgeführt: selenige, schweflige und unterschweflige Säure, letztere, weil sie schon bei Zusatz von Salzsäure zur Lösung eines ihrer Salze zersetzt und erkannt wird, sowie Jodsäure).
2. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung nicht zersetzt werden, und deren Barytverbindungen in Salzsäure unlöslich sind. Von den hier in Betracht kommenden Säuren gehört in diese Abtheilung nur die Schwefelsäure (anhangsweise wird aufgeführt: Kieselfluorwasserstoffsäure).
3. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden und deren Barytverbindungen in Salzsäure, scheinbar ohne Zersetzung, löslich sind, insofern die Säuren aus der salzsauren Lösung durch Erhitzen oder Eindampfen nicht vollständig

abgeschieden werden können: Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure und Fluorwasserstoffsäure. (Die Oxalsäure wird, wenngleich sie auch bei den organischen Säuren betrachtet werden soll, hier angeführt, weil das Verhalten ihrer Salze, beim Glühen ohne eigentliche Verkohlung zerlegt zu werden, sie leicht als organische Säure übersehen lässt.)

4. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden, und deren Barytsalze in Chlorwasserstoffsäure unter Zersetzung (unter Abscheidung der Säure) löslich sind: Kohlensäure, Kieselsäure.

Erste Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 138.

a. Die arsenige Säure und die Arsensäure werden, wie wir oben gesehen haben, durch Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt, dass aus der Lösung jener reines, aus der Lösung dieser mit Schwefel gemengtes arseniges Sulfid abgeschieden wird. Sie sind dieses Verhaltens wegen, welches eher eine Verwechselung derselben mit Metalloxyden als mit anderen Säuren veranlasst, bei den Basen aufgeführt worden (siehe §. 131 und 132).

b. Chromsäure (CrO_3).

1. Die Chromsäure stellt eine scharlachrothe, krystallinische Masse, oder deutliche, nadelförmige Krystalle dar. Beim Glühen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst sie schnell, in Wasser löst sie sich mit dunkelrothbrauner, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung sichtbarer Farbe.

2. Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, grösstentheils in Wasser unlöslich. Sie werden zum Theil beim Glühen zersetzt. Die mit alkalischen Basen sind feuerbeständig, in Wasser löslich; die Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien sind gelb, die der säuren rothbraun. Die Färbungen sind bis zu grosser Verdünnung sichtbar. Die gelbe Farbe der Lösung eines neutralen Salzes geht bei Zusatz einer Säure in Folge der Bildung sauren Salzes in eine rothbraune über.

3. *Schwefelwasserstoff* reducirt die Chromsäure, leicht wenn sie frei, schwieriger wenn sie gebunden in Lösung ist, in der Art, dass Chromoxyd, Wasser und Schwefelsäure gebildet werden und Schwefel sich abscheidet. Durch Erwärmen wird die Zersetzung begünstigt. Ist keine freie Säure vorhanden, so erhält man bei Schwefelwasserstoffüberschuss einen grünlichgrauen Niederschlag, ein Gemenge von Chromoxydhydrat

und Schwefel, bei Chromsäureüberschuss dagegen bildet sich ein schmutzig-gelber Niederschlag von mit Schwefel gemengtem chromsaurem Chromoxyd. — Bei Anwesenheit von freier Säure erhält man einen weit geringeren Niederschlag von reinem Schwefel. In letzterem Falle färbt sich die Flüssigkeit durch das entstandene Chromoxydsalz grün, weshalb man leicht zu der Meinung kommt, der Niederschlag selbst sei grün.

4. Die Chromsäure kann auch durch Anwendung vieler anderer Mittel zu Oxyd reducirt werden, namentlich durch *schweflige Säure*, durch Erhitzen mit *Chlorwasserstoffsäure*, besonders bei Zusatz von Alkohol (wobei Chloräthyl und Aldehyd entweichen), durch metallisches *Zink*, durch Erhitzen mit *Weinsteinsäure*, *Kleesäure* u. s. w. Alle diese Reactionen sind durch den Uebergang der rothen oder gelben Farbe der Lösung in die grüne des Oxydsalzes sehr deutlich charakterisirt.

5. *Chlorbaryum* erzeugt in der wässerigen Lösung chromsaurer Salze einen gelblichweissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag von chromsaurem Baryt (BaO, CrO_3).

6. *Salpetersaures Silberoxyd* bringt in der wässerigen Lösung chromsaurer Salze einen dunkelpurpurrothen, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd (AgO, CrO_3) oder in sauren Lösungen von zweifach-chromsaurem Silberoxyd ($AgO, 2CrO_3$) hervor.

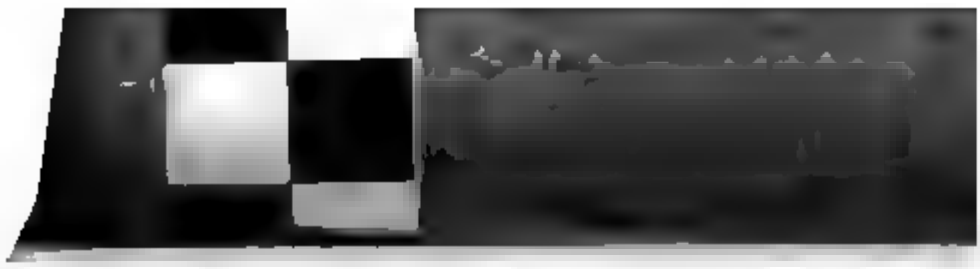
7. *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der wässerigen oder essigsauren Lösung eines chromsauren Salzes chromsaures Bleioxyd (PbO, CrO_3) als gelben, in Kali löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Alkalien geht das gelbe neutrale Salz in basisches rothes ($2PbO, CrO_3$) über.

8. Werden unlösliche chromsaure Salze mit *kohlensaurem* und *salpetersaurem Natron* geschmolzen und die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine von dem darin gelösten chromsauren Alkali gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz einer Säure rothbraun wird. Die Oxyde bleiben rein oder als kohlensaure Salze zurück, sofern sie nicht in dem aus dem salpetersauren Natron entstehenden Aetznatron löslich sind.

---

§. 139.

Bemerkungen. Die Chromsäure wird stets bei der Prüfung auf Basen als Chromoxyd gefunden, da sie ja durch Schwefelwasserstoff in dasselbe verwandelt wird. Eine weitere Untersuchung darauf ist häufig der charakteristischen Farbe der Lösung wegen kaum mehr nöthig. In wässerigen Lösungen geben die Reactionen mit Silber- und Bleisalzen sichere Bestätigung, — saure Lösungen kocht man mit überschüssigem kohlensauren Natron, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt dann



essigsaures Bleioxyd zu. Hat man Grund, auf Chromsäure zu schliessen, und sind gleichzeitig Oxyde schwerer Metalle in Lösung, so zieht man die Reduction der Chromsäure mit Salzsäure und Alkohol, oder mit schwefliger Säure der mit Schwefelwasserstoff vor.

§. 140.

Anhang zur ersten Abtheilung.

a. Selenige Säure (SeO_2). Die sublimirte wasserfreie Säure stellt weisse vierseitige Nadeln, das Hydrat dem Salpeter ähnliche Krystalle dar, beide lösen sich leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit. — Von den neutralen Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; alle selenigsauren Salze lösen sich in Salpetersäure leicht, nur das Blei- und Silbersalz schwierig. Durch Schwefelsäure werden die selenigsauren Salze, namentlich in der Hitze, leicht zerlegt. — In der Lösung der selenigen Säure oder ihrer Salze erzeugt Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart freier Salzsäure) einen in der Kälte gelben, beim Erwärmen rothgelben, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelselen (?), — Chlorbaryum (wenn vorhandene freie Säure abgestumpft wird) einen weissen, in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag von selenigsaurem Baryt, — Zinnchlorür oder schweflige Säure einen rothen, in der Wärme grauen Niederschlag von Selen. — Auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, entwickeln die selenigsauren Salze Selen und verbreiten dabei einen charakteristischen Geruch nach faulem Rettig.

b. Schweflige Säure (SO_2). Die schweflige Säure ist ein farbloses, erstickend (nach brennendem Schwefel) riechendes, nicht brennbares Gas. Es löst sich in Wasser in reichlicher Menge. Die Lösung hat den Geruch des Gases, röthet Lackmus, bleicht Fernambukpapier. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und geht in Schwefelsäure über. Die Salze sind farblos. Von den neutralen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, von den schwer- oder unlöslichen lösen sich manche in schwefligsaurem Wasser, daraus beim Kochen niederfallend. — Alle Salze entwickeln, mit *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* übergossen, schweflige Säure, *Chlorwasser* löst die meisten zu schwefelsauren Salzen. *Chlorbaryum* fällt die neutralen Salze, nicht die freie Säure. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure. *Schwefelwasserstoff* zersetzt die freie Säure, es bildet sich Wasser, Pentathionsäure und freier Schwefel, welcher sich ausscheidet. — Entwickelt man Wasserstoffgas aus *Zink* und *Salzsäure* und bringt eine Spur schweflige Säure oder schwefligsaures Salz in die Entbindungsflasche, so entwickelt sich sofort mit dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff, daher färbt und fällt das Gas eine mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des Niederschlags versetzte Bleizuckerlösung

schwarz. —Die schweflige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel, sie reducirt Chromsäure, Uebermangansäure, Quecksilberchlorid (zu Chlorür), entfärbt Jodamylum, fällt eine Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid blau u. s. w. — Mit einer salzsauren Lösung von *Zinnchlorür* entsteht nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag von Zinnsulfür.

c. Unterschweflige Säure (S_2O_2). Dieselbe existirt im freien Zustande nicht. Die Salze sind grösstentheils in Wasser löslich. Die Lösungen der meisten lassen sich ohne Zerlegung kochen, unterschwefligsaurer Kalk zerfällt dabei in schwefligsauren und Schwefel. — Setzt man *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* zur Lösung eines unterschwefligsauren Salzes, so bleibt anfangs die Flüssigkeit klar und geruchlos, bald aber — um so schneller, je concentrirter — wird sie durch sich ausscheidenden Schwefel mehr und mehr trübe, während gleichzeitig der Geruch der schwefligen Säure hervortritt. Erwärmen begünstigt diese Zersetzung. — *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes löslichen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silberoxyd, nach kurzer Zeit aber — fast sogleich beim Erhitzen — wird derselbe schwarz, indem der Niederschlag in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt. — Unterschwefligsaures Natron löst Chlorsilber. Die Lösung bleibt beim Zusatz einer Säure anfangs klar, später — sogleich beim Kochen — scheidet sich Schwefelsilber aus. — *Chlorbaryum* erzeugt einen weissen, in viel Wasser, namentlich heissem, löslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Niederschlag.

d. Jodsäure (JO_5). Weisse, sechsseitige Tafeln, zerfällt bei mässiger Hitze in Joddampf und Sauerstoff, in Wasser leicht löslich. Die Salze werden beim Glühen zersetzt und zerfallen entweder in Sauerstoff und Jodmetall, oder in Jod, Sauerstoff und Metalloxyd, nur die mit alkalischer Basis lösen sich leicht in Wasser. *Chlorbaryum* fällt aus der Lösung der jodsauren Alkalien weissen, in Salpetersäure löslichen jodsauren Baryt, *salpetersaures Silberoxyd* weisses, körnig-krystallinisches jodsaures Silberoxyd, welches sich in Ammon leicht, in Salpetersäure wenig löst, *Schwefelwasserstoff* fällt aus der Lösung der Jodsäure und ihrer Salze zuerst — unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel — Jod, welches sich dann in Jodwasserstoffsäure löst; bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entfärbt sich die Flüssigkeit unter weiterer Schwefelabscheidung, indem das Jod in Jodwasserstoff übergeht. — *Schweflige Säure* fällt Jod, welches bei Ueberschuss der schwefligen Säure in Jodwasserstoff übergeht.

Zweite Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 141.

Schwefelsäure (SO_3).

1. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine weisse, federartig krystallinische, an der Luft stark rauchende Masse; das Schwefelsäurehydrat eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit. Beide verkohlen organische Substanzen. Mit Wasser vereinigen sie sich unter bedeutender Temperaturerhöhung — die wasserfreie Säure mit Zischen — in allen Verhältnissen.

2. Die neutralen schwefelsauren Salze sind mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, Strontians, Kalks und Bleioxyds, in Wasser leicht löslich. Die in Wasser unlöslichen basisch schwefelsauren Salze der Oxyde schwerer Metalle lösen sich alle in Salzsäure oder Salpetersäure. Die schwefelsauren Salze sind meist farblos oder weiss. Die schwefelsauren Alkalien werden beim Glühen nicht zerlegt, die übrigen schwefelsauren Salze verhalten sich in der Glühhitze verschieden; manche werden gar nicht, andere schwierig, einige leicht zerlegt.

3. *Chlorbaryum* erzeugt in den Lösungen der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze bis zu ausserordentlicher Verdünnung einen feinpulverigen, schweren, weissen, in Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (BaO,SO_3). Aus sehr verdünnten Flüssigkeiten schlägt er sich erst bei längerem Stehen nieder. Bei Anwesenheit von citronensaurem Alkali entsteht er erst nach Zusatz von Salzsäure (Spiller).

4. *Essigsaures Bleioxyd* fällt schwefelsaures Bleioxyd (PbO, SO_3) als schweren, weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in heisser concentrirter Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag.

5. Die in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen der Schwefelsäure mit alkalischen Erden werden beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* in kohlensaure Salze, schwefelsaures Bleioxyd hingegen wird in reines Oxyd verwandelt, während gleichzeitig schwefelsaures Alkali entsteht. — Auch beim Digeriren, beziehungsweise Kochen mit concentrirten Lösungen kohlensaurer Alkalien zerlegen sich die schwefelsauren alkalischen Erden und das schwefelsaure Bleioxyd in unlösliche kohlensaure Salze und lösliches schwefelsaures Alkali (vergl. §. 94, 95, 96).

6. Schmelzt man schwefelsaure Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme, so wird die Schwefelsäure reducirt und Schwefelnatrium gebildet, welches an dem Geruche nach Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, wenn man die Probe sammt dem Theil der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, befeuchtet und

etwas Säure zusetzt. Nimmt man dieses Befeuchten auf einem blanken Silberbleche (einer gescheuerten Münze) vor, so entsteht alsobald ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

Bemerkungen. Die Schwefelsäure ist durch die ckarakteristische und äusserst empfindliche Reaction mit Barytsalzen fast von allen Säuren am leichtesten zu erkennen. Man hat sich nur zu hüten, dass man nicht Niederschläge von Chlorbaryum, besonders aber von salpetersaurem Baryt, welche entstehen, wenn wässerige Lösungen dieser Salze mit Flüssigkeiten, die viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, vermischt werden, für schwefelsauren Baryt hält. Diese Niederschläge verschwinden sogleich beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser und sind daher von schwefelsaurem Baryt überaus leicht zu unterscheiden. — Freie Schwefelsäure entdeckt man neben gebundener, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit ganz wenig Rohrzucker versetzt und in einem Porzellanschälchen bei 100° C. eintrocknet. War freie Schwefelsäure zugegen, so bleibt ein schwarzer oder bei höchst geringen Mengen schwarzgrüner Rückstand. Andere freie Säuren zersetzen den Rohrzucker nicht in dieser Weise (Runge).

§. 142.

Anhang zur zweiten Abtheilung.

Kieselfluorwasserstoffsäure ($SiFl_2, FlH$). Stark saure Flüssigkeit, beim Abdampfen in Platin sich ganz — als Fluorkiesel und Fluorwasserstoff — verflüchtigend, bei Abdampfen in Glas dies ätzend, mit Basen Wasser und Kieselfluormetalle bildend, welche grossentheils in Wasser löslich sind, Lackmus röthen und beim Glühen in Fluormetalle und Fluorkiesel zerfallen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch *Chlorbaryum* krystallinisch (§. 94. 6), durch Chlorstrontium und essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, *Kalisalze* fällen durchscheinend gelatinöses Kieselfluorkalium, *Ammon* im Ueberschuss fällt Kieselsäurehydrat unter Bildung von Fluorammonium. Erwärmt man Kieselfluormetalle mit concentrirter Schwefelsäure in einem mit Glas bedeckten Platingefäss, so wird das Glas geätzt (§. 147. 5), der Rückstand enthält die entsprechenden schwefelsauren Salze.

Dritte Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 143.

a. Phosphorsäure (PO_5).

1. Der Phosphor ist ein farbloser, fettglänzender, durchscheinender, fester Körper, von 2,089 specif. Gewicht. Er wirkt innerlich genommen sehr giftig, schmilzt bei 45° C. und siedet bei 290° C. Durch Einwirkung des Lichtes wird der unter Wasser aufbewahrte Phosphor erst gelb dann roth, endlich überzieht er sich mit einer weissen Rinde. — Kommt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luft in Berührung, so riecht er knoblauchartig, leuchtet im Dunkeln und stösst Dämpfe von phosphoriger Säure aus, in welche er allmählich gänzlich übergeht. — Der Phosphor entzündet sich sehr leicht und verbrennt mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure, welche sich grösstentheils als weisser Rauch in die Luft verbreitet. — Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor beim Erwärmen ziemlich leicht auf. Die Lösungen enthalten anfangs neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Salzsäure löst den Phosphor nicht. Kocht man ihn mit Kali- oder Natronlauge oder mit Kalkmilch, so entstehen unterphosphorigsaure und phosphorsaure Salze, während selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht. Bringt man eine Spur Phosphor in einen mit reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentbindungsapparat, so entweicht mit dem Wasserstoff Phosphorwasserstoff. Das Gas brennt alsdann dauernd mit smaragdgrüner Flamme. Die Färbung verliert nicht an Intensität, wenn man das Gasgemenge über Kalihydrat oder Aetzkalk leitet, was zur Entfernung etwaigen Schwefelwasserstoffs zu empfehlen ist. Zündet man dasselbe nicht an, so leuchtet es im Dunkeln, fängt man es über Wasser auf, so bildet es bei Berührung mit Luft weisse Nebel (Dusart). — Das Verhalten des Phosphors beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einem Destillirapparate siehe §. 225.

2. Die Phosphorsäure stellt im wasserfreien Zustande eine weisse, dem Schnee ähnliche, an der Luft rasch zerfliessende, mit Wasser zischende und sich darin lösende Masse dar. Sie bildet mit Wasser und Basen drei Reihen von Verbindungen und zwar folgende: Mit drei Aequivalenten Wasser oder Basis gewöhnliches Phosphorsäurehydrat oder gewöhnliche phosphorsaure Salze, mit 2 Aeq. Wasser oder Basis Pyrophosphorsäurehydrat oder pyrophosphorsaure Salze, mit 1 Aeq. Wasser oder Basis Metaphosphorsäurehydrat oder metaphosphorsaure Salze. Da in der Natur und bei Analysen nur dreibasisch phosphorsaure Verbindungen vorzukommen pflegen, so besprechen wir diese allein

ausführlich und behandeln die zwei- und einbasische Phosphorsäure in einem Anhang in kürzerer Fassung.

3. Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure ($PO_5, 3\,HO$) stellt wasserhelle, an der Luft rasch zu einer syrupdicken, nicht ätzenden Lösung zerfliessende Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es, je nachdem 1 oder 2 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, in Pyro- oder Meta-Phosphorsäurehydrat über. Beim Erhitzen in einer offenen Platinschale verflüchtigt sich das Phosphorsäurehydrat, wenn es rein ist, zwar schwierig, aber vollständig in weissen Dämpfen.

4. Die dreibasisch phosphorsauren Salze mit fixer Basis werden beim Erhitzen nicht zersetzt, sie werden aber, im Falle sie 1 Aeq. basisches Wasser oder Ammon enthalten, in pyro-, im Falle sie 2 Aeq. enthalten, in metaphosphorsaure Salze verwandelt. — Von den dreibasisch phosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base im neutralen Zustande in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch. Schmelzt man pyro- oder metaphosphorsaure Salze mit kohlensaurem Natron, so enthält die Masse die Phosphorsäure stets im dreibasischen Zustande.

5. *Chlorbaryum* bewirkt in den wässerigen Lösungen der neutralen oder basischen phosphorsauren Alkalien, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen, in Salzsäure und Salpetersäure löslichen, in Chlorammonium schwer löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt ($2\,BaO, HO, PO_5$ oder $3\,BaO, PO_5$) [1].

6. *Gypslösung* bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk ($2\,CaO, HO, PO_5$ oder $3\,CaO, PO_5$) hervor, der von Säuren, selbst von Essigsäure, leicht gelöst wird. Auch Salmiak löst ihn auf.

7. *Schwefelsaure Magnesia* bewirkt in concentrirten Lösungen neutraler phosphorsaurer Alkalien, oft erst nach längerer Zeit, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia ($2\,MgO, HO, PO_5 + 14$ aq.), kocht man, so entsteht sofort ein Niederschlag von basischem Salz ($3\,MgO, PO_5 + 5$ aq.). Letzterer bildet sich auch bei Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der Lösung eines basisch phosphorsauren Alkalis. — Setzt man aber zu der Lösung der freien oder an ein Alkali gebundenen Phosphorsäure *schwefelsaure Magnesia*, welcher man so viel Salmiak zugesetzt hat, dass die Lösung durch Ammon klar bleibt, dann Ammon im Ueberschuss, so bildet sich auch bei sehr bedeutender Verdünnung ein weisser, krystallinischer, leicht zu Boden sinkender Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Talkerde ($2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12$ aq.), der in Ammon nicht, in Chlorammonium nur höchst wenig löslich ist, von Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht

[1]) Ein Niederschlag von ersterer Zusammensetzung entsteht, wenn die Lösung ein phosphorsaures Alkali mit 2 Aeq., ein Niederschlag von letzterer, wenn sie eins mit 3 Aeq. fixer Basis oder Ammon enthält.

aufgenommen wird. Der Niederschlag wird öfters erst nach einiger Zeit sichtbar, Umrühren begünstigt seine Abscheidung (siehe oben §. 97. 7). Die Reaction ist nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist (§. 132. 8).

8. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen der neutralen und basischen phosphorsauren Alkalien phosphorsaures Silberoxyd ($3\,AgO, PO_5$) als hellgelben, in Salpetersäure und in Ammon leicht löslichen Niederschlag. War in der Lösung ein basisch phosphorsaures Salz enthalten, so reagirt die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, neutral; war ein neutrales Salz aufgelöst, so reagirt sie sauer, weil die Salpetersäure für die 3 Aeq. Silberoxyd, welche sie an die Phosphorsäure abgiebt, nur 2 Aeq. Alkali und 1 Aeq. Wasser (welches letztere ihre sauren Eigenschaften nicht aufhebt) erhält.

9. Fügt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden Lösung, welche Salz- oder Salpetersäure in möglichst geringem Ueberschuss enthält, essigsaures Natron in ziemlicher Menge, dann einen Tropfen *Eisenchlorid*, so entsteht ein gelblich-weisser, flockig-gelatinöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3, PO_5 + 4$ aq.). — Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden, weil dadurch essigsaures Eisenoxyd (roth von Farbe) entsteht, in welchem der Niederschlag nicht unlöslich ist. — Diese Reaction ist wichtig, um in phosphorsauren alkalischen Erden die Phosphorsäure zu entdecken, aber nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist, denn diese verhält sich ganz ähnlich. Soll die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd völlig abgeschieden werden, so fügt man so viel Eisenchlorid zu, dass die Lösung röthlich wird, kocht (wodurch alles Eisenoxyd, theils als phosphorsaures, theils als basisch essigsaures ausgefällt wird) und filtrirt heiss ab. Im Filtrat hat man nunmehr die alkalischen Erden als Chlormetalle. Soll mit Hülfe dieser Reaction die Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd erkannt werden, so kocht man die salzsaure Lösung mit schwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung (Reduction des Chlorids zu Chlorür), setzt kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, sodann essigsaures Natron, endlich 1 Tropfen Eisenchlorid. (Der Grund dieses Verfahrens liegt darin, dass essigsaures Eisenoxydul das phosphorsaure Eisenoxyd nicht löst.)

10. Bringt man in ein Proberöhrchen etwas einer Lösung von *molybdänsaurem Ammon*, dann so viel Salzsäure oder Salpetersäure, dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, erhitzt die Flüssigkeit bis eben zum Sieden und fügt zu der farblosen und klaren ein wenig einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, so entsteht bei irgend erheblichen Mengen von Phosphorsäure (z. B. wenn man 1 CC. Lösung zusetzt, worin 0,001 Grm. PO_5 enthalten ist), sogleich ein lebhaft gelber feinkrystallinischer Niederschlag, der sich bald und fest absetzt, — ist dagegen die Phosphorsäuremenge sehr gering (z. B. 0,00005 Grm.), so färbt sich die Flüssigkeit anfangs blassgelb, liefert aber beim Erhitzen

auf dem Wasserbade ziemlich bald einen geringen gelben Nieders
Wird weniger als 0,000025 PO_5 zugesetzt, so entsteht kein Nieder
mehr, sondern nur eine ganz blassgelbe Färbung. — Nur wenn
gelber Niederschlag entsteht, ist der Beweis geliefert, dass P
phorsäure anwesend ist, und auch dies nur dann, wenn Arsen
welche ein fast gleiches, und Kieselsäure, welche ein einigermaassen
liches Verhalten zeigt, nicht zugegen sind. — Lässt man schon die
tretende gelbe Färbung der heissen Flüssigkeit als Beweis von anw
der Phosphorsäure gelten, wie dies bisher oft geschah, so sind viel
Irrungen unvermeidlich, namentlich in Folge von Anwesenheit ger
Kieselsäurespuren, deren vollständige Abscheidung nur schwierig ge
und die eine stark gelbe Färbung, aber keinen Niederschlag, hervor

Der oben erwähnte gelbe Niederschlag enthält Molybdänsa
Ammon, Wasser und ein wenig (3 Procent) Phosphorsäure.
er nur bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure in verdün
Säuren unlöslich ist, so kann er bei Zusatz von überschüssiger P
phorsäure gar nicht entstehen, was wohl zu beachten ist. — Der Ni
schlag lässt sich — nach dem Absitzen — auch in dunkel gefär
Flüssigkeiten gut erkennen. — Wäscht man ihn mit einer mit Salz
übersättigten Lösung von molybdänsaurem Ammon aus, löst ihn in A
mon und fügt eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak
Ammon zu, so erhält man phosphorsaure Ammonmagnesia.

11. Schmelzt man eine fein zerriebene, Phosphorsäure (oder a
ein Phosphormetall) enthaltende Substanz mit 5 Thln. eines aus 3 T
kohlensaurem Natron, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Kieselsäure bestehen
Flusses im Platinlöffel oder Tiegel zusammen, nachdem man die S
stanzen zuvor innig gemischt hat, kocht mit Wasser aus, giesst die L
sung ab, setzt kohlensaures Ammon zu, kocht wieder und filtrirt hie
durch gefällte Kieselsäure ab, so hat man nunmehr phosphorsaures A
kali in Lösung und kann in derselben die Phosphorsäure nach 7. 8.
oder 10. nachweisen.

12. Eiweiss wird weder durch die Lösung des dreibasischen Pho
phorsäurehydrates noch durch die mit Essigsäure versetzte Lösung d
dreibasisch phosphorsauren Salze gefällt.

§. 144.

Anhang.

α. Zweibasische Phosphorsäure. Die Lösung des Hydrates PO_5, $2HO$ geht beim Kochen in die des Hydrates PO_5, $3HO$ über. Die Lösungen der Salze lassen sich erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, kocht man sie aber mit starken Säuren, so geht die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand über. Schmelzt man die Salze mit über-

schüssigem kohlensauren Natron, so erhält man dreibasisch phosphorsaures Salz. — Von den neutralen pyrophosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, die sauren Salze (z. B. NaO, HO, PO_5) gehen beim Glühen in metaphosphorsaure Salze (NaO, PO_5) über. — *Chlorbarium* fällt die freie Säure nicht, aus den Salzlösungen weissen, in Salzsäure löslichen pyrophosphorsauren Baryt ($2BaO$, PO_5). — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus der Lösung des Hydrates, namentlich bei Zusatz eines Alkalis, pyrophosphorsaures Silberoxyd ($2AgO,PO_5$) als weissen, erdigen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag. — *Schwefelsaure Magnesia* fällt pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgO$, PO_5). Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des phosphorsauren Salzes wie in dem der schwefelsauren Magnesia. Ammon fällt ihn nicht aus diesen Lösungen. Beim Kochen derselben scheidet er sich aus. — *Eiweiss* wird weder durch die Lösung des Hydrates noch durch die der mit Essigsäure versetzten Salze gefällt. — *Molybdänsaures Ammon*, unter Zusatz von Salzsäure, fällt nicht.

β. Einbasische Phosphorsäure. Man kennt bis jetzt fünf Arten einbasisch phosphorsaurer Salze und hat auch die denselben entsprechenden Hydrate grösserentheils dargestellt. Die die einzelnen unterscheidenden Reactionen lasse ich hier unerwähnt und bemerke nur, dass sich die einbasischen Phosphorsäuren von den zwei- und dreibasischen Phosphorsäuren dadurch unterscheiden, dass die Lösungen der Hydrate *Eiweiss* geradezu, die Lösungen der Salze aber nach Zusatz von Essigsäure fällen. — Diejenigen Hydrate und Salze, welche durch *salpetersaures Silberoxyd* gefällt werden, erzeugen damit einen weissen Niederschlag. — Durch *schwefelsaure Magnesia*, Chlorammonium und Ammon entsteht entweder kein oder ein in Chlorammonium löslicher Niederschlag. — Alle einbasisch phosphorsauren Salze liefern, mit überschüssigem kohlensauren Natron geschmolzen, dreibasisch phosphorsaures Natron.

§. 145.

b. Borsäure (BO_3).

1. Die Borsäure stellt, wasserfrei, ein farbloses, in Rothglühhitze schmelzbares, feuerbeständiges Glas, — als Hydrat ($2BO_3$, $3HO$) eine poröse, weisse Masse, — krystallisirt ($2BO_3$, $3HO + 3$ aq.) schuppenartige Blättchen dar. Sie löst sich in Wasser und Weingeist. Verdampft man die Lösungen, so verflüchtigt sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen viel Borsäure. Die Lösungen röthen Lackmus, färben Curcumapapier schwach — beim Eintrocknen stark — braunroth. Die borsauren Salze werden beim Glühen nicht zersetzt; in Wasser leicht löslich sind nur die mit alkalischer Basis. Die Lösungen der borsauren Alkalien sind farblos und zeigen alle, selbst die der sauren Salze, alkalische Reaction.

2. *Chlorbaryum* giebt in nicht zu verdünnten Lösungen bors. Alkalien einen weissen, in Säuren und Ammonsalzen löslichen N schlag von borsaurem Baryt, dessen Formel bei Fällung neu borsaurer Salze $BaO, BO_3 + aq.$, bei Fällung saurer borsaurer $3 BaO, 5 BO_3 + 6 aq.$ ist (H. Rose).

3. *Salpetersaures Silberoxyd* mit concentrirten Lösungen neu borsaurer Alkalien vermischt, liefert einen weissen, von freiem S oxyd etwas gelblichen Niederschlag ($AgO, BO_3 + HO$), während concentrirten Lösungen saurer borsaurer Alkalien $8 AgO, 4 BO$ weissen Niederschlag fällt. — Verdünnte Lösungen borsaurer Alkalien mit salpetersaurem Silberoxyd einen graubraunen Niederschlag vo beroxyd (H. Rose). Alle diese Niederschläge lösen sich in Salpeter- und in Ammon.

4. Setzt man zu sehr concentrirten, warm bereiteten Lösungen saurer Alkalien *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, so scheidet sich beim kalten die Borsäure in glänzenden Krystallblättchen aus.

5. Uebergiesst man freie Borsäure oder borsaure Salze mit A und setzt im letzteren Falle concentrirte Schwefelsäure zu, um die säure frei zu machen, so erscheint die Flamme des angezündeten A hols, besonders beim Umrühren, durch die mit dem Alkohol verdampf in der Flamme glühende Borsäure sehr deutlich gelbgrün gefärbt empfindlichsten wird die Reaction, wenn man das Schälchen, welche Mischung enthält, erwärmt, den Alkohol anzündet, kurze Zeit bre lässt, ausbläst und wieder anzündet. Beim ersten Aufflackern der Fla erscheinen alsdann ihre Ränder grün, auch wenn die Menge der Bors so gering ist, dass sich auf die gewöhnliche Weise keine Färbung Flamme bemerken lässt. — Es ist concentrirte Schwefelsä und nicht zu wenig zu nehmen. Da Kupfersalze die Weinge flamme auch grün färben, so muss etwa vorhandenes Kupfer erst dur Schwefelwasserstoff entfernt werden. Auch durch die Gegenwart Chlormetallen können Täuschungen eintreten, da das dann entstehe Chloräthyl die Flamme grünlich säumt.

6. Versetzt man Borsäurelösung oder die Auflösung eines b sauren Salzes mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis mit Salzsäur bis sie schwach, aber deutlich, sauer reagirt, taucht ein *Curcumapapie streifchen* halb ein und trocknet es (auf einem Uhrglase) bei 100° C. erscheint die eingetauchte Hälfte braunroth (H. Rose).

Diese Reaction ist sehr empfindlich. Man hüte sich, die charakteristische braunrothe Färbung nicht mit der schwärzlich-braunen zu verwechseln, welche Curcurmapapier annimmt, welches man mit ziemlic concentrirter Salzsäure befeuchtet und dann trocknet, oder mit der bräunlich-rothen, welche Eisenchlorid dem Curcumapapier schon so, mehr noc beim Trocknen ertheilt. — Befeuchtet man durch Borsäure roth gefärbte Curcumapapier mit der Lösung eines reinen oder kohlensauren Alkalis so geht die Farbe in Blauschwarz oder Grünschwarz über; etwas Salz-

säure stellt jedoch die bräunlich-rothe Farbe sofort wieder her (A. Vogel, H. Ludwig).

7. Mengt man eine borsäurehaltige Substanz im fein gepulverten Zustande unter Zusatz von einem Tropfen Wasser mit 3 Thln. eines Flusses, der aus $4^1/_2$ Thln. doppelt-schwefelsaurem Kali und 1 Thl. fein gepulvertem, borsäurefreiem Flussspath besteht, und setzt den Teig auf dem Oehr eines Platindrahtes der Spitze der inneren Löthrohrflamme aus, so entweicht Fluorbor, welches die Flamme — aber nur einige Augenblicke — gelbgrün färbt (Turner).

§. 146.

c. Oxalsäure ($C_4O_6 \dot{=} \bar{O}$).

1. Das Oxalsäurehydrat (C_4O_6, 2 HO) ist ein weisses Pulver, die krystallisirte Oxalsäure (C_4O_6, 2 HO + 4 aq.) bildet farblose rhombische Säulen. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. In offenen Gefässen rasch erhitzt, wird das Hydrat zum Theil zersetzt, zum Theil verflüchtigt es sich unzerlegt. Die Dämpfe reizen heftig zum Husten. Erhitzt man das Hydrat in einer Proberöhre, so sublimirt es grösstentheils unzersetzt.

2. Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Die mit alkalischer Basis, sowie oxalsaurer Baryt, Strontian und Kalk, verwandeln sich dabei (wenn sie rein sind, fast ohne Abscheidung von Kohle) in kohlensaure Salze; oxalsaure Magnesia geht schon bei sehr gelindem Glühen in reine Magnesia über; die Salze mit metallischer Basis lassen, je nach der Reducirbarkeit des Metalloxyds, reines Metall oder Oxyd zurück. Von den Salzen der Oxalsäure sind die alkalischen, auch einige mit metallischer Basis, in Wasser löslich.

3. *Chlorbaryum* bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Baryt (2 BaO, C_4O_6 + 2 aq.). Derselbe löst sich ganz wenig in Wasser, leichter in Chlorammonium, Essigsäure oder Oxalsäure enthaltendem Wasser, leicht in Salpetersäure und Salzsäure; Ammon fällt ihn aus letzteren Lösungen unverändert.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd (2 AgO, C_4O_6). Derselbe ist in Wasser nur höchst wenig, in verdünnter Salpetersäure schwer, in concentrirter heisser Salpetersäure sowie in Ammon leicht löslich.

5. *Kalkwasser* und alle löslichen *Kalksalze*, also auch *Gypslösung*, erzeugen in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien, auch wenn dieselben in hohem Grade verdünnt sind,

weisse, feinpulvrige Niederschläge von oxalsaurem Kalk (2 C_4O_6 + 2 aq. und zuweilen 2 Ca O, C_4O_6 + 6 aq.), die in W... gut wie gar nicht, in Essigsäure und Oxalsäure fast nicht, in Sal... und Salpetersäure leicht löslich sind. Ammonsalze verhindern ihr... stehung in keiner Weise. Zusatz von Ammon begünsigt die Fällu... freien Oxalsäure durch Kalksalze bedeutend. In sehr verdünnten Lö... entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

6. Wird Oxalsäurehydrat oder ein oxalsaures Salz in tro... Zustande mit überschüssiger *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, s... zieht diese der Oxalsäure das zu ihrem Bestehen nothwendige W... oder Metalloxyd, die Oxalsäure zerfällt in Kohlensäure und Ko... oxyd, welche Gase unter Aufbrausen entweichen ($C_4O_6 = 2CO + 2$ ... War der Versuch nicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worde... lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden; es brennt ... blauer Flamme. Färbt sich die Schwefelsäure bei dieser Reaction d... so enthielt die Oxalsäure eine organische Substanz beigemengt.

7. Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit ... feingepulvertem *Braunstein* (der frei von kohlensauren Verbind... sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein paar Tropfen Schwefel... zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Koh... säure: [$2MnO_2 + C_4O_6 + 2SO_3 = 2(MnO, SO_3) + 4CO_2$].

8. Kocht man oxalsaure alkalische Erden mit einer concentri... Lösung von *kohlensaurem Natron* und filtrirt, so hat man im Filtrat Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis ... kohlensaures Salz. Bei oxalsauren Salzen, welche Oxyde schw... Metalle als Basis enthalten, kann man nicht immer sicher sein, bei A... wendung dieses Verfahrens vollständig zum Ziel zu gelangen, da ... manche unter Doppelsalzbildung theilweise in der alkalischen Flüssigk... lösen, z. B. das oxalsaure Nickeloxydul. Solche Metalle sind daher ... Schwefelmetalle abzuscheiden.

§. 147.

d. Fluorwasserstoffsäure (Fl H).

1. Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an de... Luft rauchendes, ätzendes Gas, welches von Wasser leicht absorbirt wird. Die wässerige Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von allen übrigen Säuren durch ihre Fähigkeit, krystallisirte Kieselsäure, sowie die in Salzsäur... unlöslichen kieselsauren Salze aufzulösen. Bei der Auflösung entsteht Fluorsilicium, während gleichzeitig Wasser gebildet wird ($SiO_2 + 2FlH = SiFl_2 + 2HO$). In gleicher Art setzt sich die Fluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden um, es entstehen Fluormetalle und Wasser.

2. Von den Fluormetallen sind die, welche ein Alkalimetall enthalten, in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; die den alka-

lischen Erden entsprechenden lösen sich nicht oder sehr schwierig in Wasser. Fluoraluminium ist leicht löslich. Von den den Oxyden der schweren Metalle entsprechenden Fluoriden sind die meisten in Wasser sehr schwer löslich, z. B. Kupferfluorid, Fluorblei, Fluorzink; viele andere lösen sich in Wasser ohne Schwierigkeit, als Eisenfluorid, Zinnfluorür, Quecksilberfluorid u. a. m. — Von den in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen sind manche in freier Flussäure löslich, andere nicht. — Beim Glühen im Tiegel erleiden die meisten Fluormetalle keine Zersetzung.

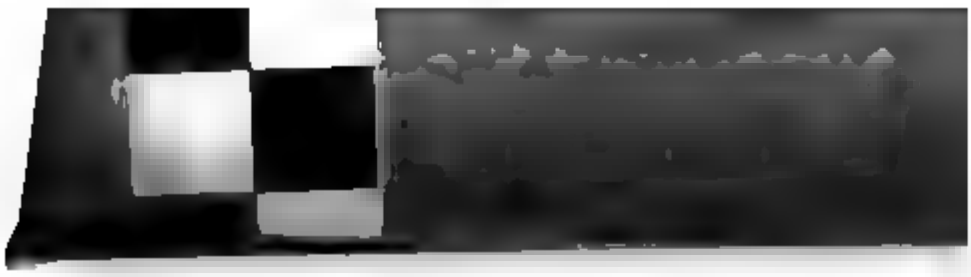
3. *Chlorbaryum* fällt die wässerige Lösung der Fluorwasserstoffsäure, weit vollständiger jedoch die der alkalischen Fluormetalle. Der voluminöse weisse Niederschlag von Fluorbaryum (Ba Fl) löst sich so gut wie nicht in Wasser, wohl aber in grösseren Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure. Ammon fällt ihn aus diesen Lösungen — in Folge der lösenden Wirkung der neutralen Ammonsalze — nicht oder nur sehr unvollständig wieder aus.

4. Setzt man der wässerigen Auflösung der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalls *Chlorcalcium* zu, so erhält man Fluorcalcium (Ca Fl) in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages, der so durchscheinend ist, dass man von Anfang oft glaubt, die Flüssigkeit sei klar geblieben. Zusatz von Ammon trägt zur vollkommenen Abscheidung des Niederschlages bei. Derselbe ist in Wasser so gut wie nicht, in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Kälte wenig löslich, beim Kochen mit Salzsäure löst sich mehr. In dieser Lösung bringt Ammon keinen oder nur einen geringen Niederschlag hervor, weil das entstandene Ammonsalz ihn gelöst erhält. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium kaum löslicher, als in Wasser; in alkalischen Flüssigkeiten ist es unlöslich.

5. Uebergiesst man ein fein zerriebenes Fluormetall, gleichgültig ob es löslich oder unlöslich ist, in einem Platintiegel mit soviel *concentrirter Schwefelsäure*, dass ein dünner Brei entsteht (nicht mit mehr), bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase von hartem Glas, dessen erhabene Seite mit einem Wachsüberzuge versehen ist, in den man mit einer feinen Holzspitze einen Schriftzug eingezeichnet hat, füllt die Höhlung des Uhrglases mit Wasser und stellt den Tiegel auf eine heisse Platte, so erscheinen die Zeichnungen nach einer halben oder ganzen Stunde mehr oder weniger geätzt, was man nach Entfernung des Wachses deutlich wahrnimmt. — (Um den Wachsüberzug herzustellen, erhitzt man das Uhrglas vorsichtig, legt ein Stückchen Wachs darauf und streicht das Geschmolzene gleichmässig darauf herum; um ihn zu entfernen, erhitzt man wieder gelinde und wischt mit einem Tuche ab.) War die Menge der durch die Schwefelsäure entbundenen Flussäure sehr gering, so sieht man oft, wenn das Wachs entfernt ist, die Zeichnung nicht mehr, haucht man jedoch alsdann das Glas an, so werden dadurch, in Folge einer ungleichen Fähigkeit der geätzten und der nicht angegriffenen Stellen, das

der vorhandenen freien Säure irgend bedeutend war, oder wenn überhaupt ein Ammonsalz in einiger Menge zugegen ist. — Die Borsäure ist durch die Färbung, welche sie der Alkoholflamme mittheilt, sowie durch ihre Einwirkung auf Curcumapapier sehr gut charakterisirt. Letztere Reaction eignet sich namentlich auch zur Nachweisung sehr geringer Spuren. Sind Oxyde schwerer Metalle zugegen, so entfernt man diese zweckmässig erst durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Soll eine verdünnte Borsäurelösung concentrirt werden, so muss man sie zuvor an ein Alkali binden, widrigenfalls sich ein grosser Theil derselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. — Die Auffindung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche sich in Wasser lösen, ist nicht schwierig, die Reaction mit schwefelsaurer Magnesia bietet hierzu das geeignetste Mittel. Die Entdeckung in unlöslichen Verbindungen dagegen gelingt mit Magnesialösung nicht. — Zur Erkennung der Phosphorsäure in alkalisch-erdigen Salzen und namentlich zur Abscheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden empfiehlt sich das Eisenchlorid (§. 143. 9.), zur Entdeckung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd aber eignet sich besonders das molybdänsaure Ammon. Beide Reactionen erfordern strenges Einhalten der oben gegebenen Vorschriften, was ich hier nochmals hervorheben will. Ist Phosphorsäure in Verbindung mit Metalloxyden der 4., 5. oder 6. Gruppe, so kann man dieselbe ausser nach der §. 143. 11. angegebenen Methode einfach auch dadurch isoliren, dass man die Basen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ausfällt.

Die Oxalsäure lässt sich durch Gypslösung stets leicht erkennen, wenn man wässerige Lösungen oxalsaurer Alkalien hat. Der entstehende feinpulverige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag lässt kaum einen Zweifel zu, indem nur die ganz selten vorkommende Traubensäure dieselbe Reaction giebt. In etwaigem Zweifelsfalle lässt sich der oxalsaure Kalk durch blosses Glühen bei Luftabschluss schon leicht von dem traubensauren unterscheiden, welcher unter beträchtlicher Kohleabscheidung zerlegt wird; auch löst sich dieser in kalter Natron- oder Kalilauge, jener nicht. Nicht minder bietet das Verhalten der oxalsauren Salze zu Schwefelsäure oder zu Braunstein und Schwefelsäure genügende Mittel zur bestätigenden Prüfung. — In unlöslichen Salzen findet man die Oxalsäure am sichersten, wenn man dieselben durch Kochen mit kohlensaurer Natronlösung, beziehungsweise durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium (§. 146. 8.), zersetzt. — Schliesslich will ich erwähnen, dass es lösliche oxalsaure Salze giebt, welche durch Kalksalze nicht gefällt werden, namentlich das oxalsaure Chromoxyd und das oxalsaure Eisenoxyd. Es beruht dies darauf, dass diese Salze mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze bilden. — Die Flusssäure ist in durch Schwefelsäure zersetzbaren Salzen leicht zu entdecken, nur muss man ins Auge fassen, dass eine zu grosse Menge Schwefelsäure der leichten Entwickelung des Fluorwasserstoffgases entgegenwirkt und somit die Empfindlich-



keit der Reaction schwächt, sowie dass eine deutliche Aetzung in Glas nicht erfolgen kann, wenn sich statt Fluorwasserstoff bloss Fluorkieselgas entwickelt; daher muss bei kieselsäurereichen Verbindungen neben der in 5. genannten Reaction stets auch die in 6. angegebene angestellt werden, wenn man sicher gehen will. — In Silicaten, welche durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, wird Fluor häufig deshalb übersehen, weil man unterlässt, sie nach der in 7. angegebenen Methode sorgfältig zu prüfen.

Vierte Abtheilung

der ersten Gruppe der unorganischen Säuren

§. 149.

a. Kohlensäure (CO_2).

1. Der Kohlenstoff ist ein fester, geruch- und geschmackloser Körper. Derselbe lässt sich nur in den allerhöchsten Hitzgraden schmelzen und verdampfen (Despretz). Aller Kohlenstoff ist verbrennlich und liefert, bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff oder von Luft verbrannt, Kohlensäure. Als Diamant erscheint der Kohlenstoff krystallisirt, durchsichtig, wasserhell, äusserst hart, schwer verbrennlich, — als Graphit undurchsichtig, schwarzgrau, weich, abfärbend, fettig anzufühlen, schwer verbrennlich, — als durch Zersetzung organischer Materien erhaltene Kohle schwarz, undurchsichtig, unkrystallinisch, manchmal dicht, glänzend, schwer verbrennlich, manchmal matt, porös, leicht verbrennlich.

2. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches weit schwerer als die Luft ist, so dass es aus einem Gefäss in ein anderes ausgegossen werden kann. Die Kohlensäure hat fast keinen Geruch, schmeckt säuerlich, röthet feuchtes Lackmuspapier; die Röthung verschwindet aber beim Trocknen wieder. Die Kohlensäure wird von Kalilauge leicht absorbirt; sie löst sich in Wasser in ziemlicher Menge.

3. Das kohlensaure Wasser schmeckt säuerlich, prickelnd, röthet vorübergehend Lackmuspapier, färbt Lackmustinctur weinroth, verliert seine Kohlensäure, wenn es in halbgefüllter Flasche mit Luft geschüttelt wird, vollständiger noch beim Erhitzen. Die kohlensauren Salze verlieren zum Theil beim Glühen ihre Kohlensäure. Alle, deren Oxyde ungefärbt erscheinen, sind weiss oder farblos. In Wasser löslich sind im neutralen Zustande nur die mit alkalischer Basis. Ihre Lösungen reagiren sehr stark alkalisch. Als saure kohlensaure Salze lösen sich ausser denen mit alkalischer auch die mit alkalisch erdiger und mehrere mit metallischer Basis.

4. Die kohlensauren Salze werden von allen freien, in Wasser löslichen *Säuren*, mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zersetzt, wobei die Kohlensäure als farbloses, fast geruchloses, Lackmus vorübergehend röthendes Gas unter Aufbrausen entweicht. Man hat dabei, besonders bei der Zersetzung von Salzen mit alkalischer Basis, einen Ueberschuss der Säure anzuwenden, indem beim Zusatze einer geringen Menge Säure, in Folge der Bildung saurer kohlensaurer Salze, oft kein Aufbrausen entsteht. — Körper, die man auf diese Art auf Kohlensäure prüfen will, erhitze man zuerst mit ein wenig Wasser, damit durch entweichende Luftblasen keine Täuschung stattfinden kann. Ist zu fürchten, dass beim Kochen mit Wasser Kohlensäure entweichen könnte, so nimmt man statt des reinen Wassers Kalkwasser. — Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist, so taucht man ein Glasstäbchen unten in Barytwasser und schiebt es so ins Proberohr, dass sein unterer Theil der Flüssigkeit nahe kommt. War das Gas Kohlensäure, so trübt sich das am Stabe befindliche Barytwasser, denn

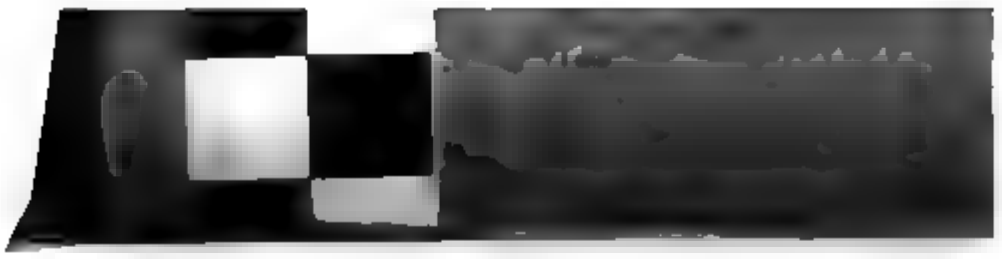
5. *Kalk-* und *Baryt-Wasser* geben, wenn sie mit Kohlensäure oder löslichen kohlensauren Salzen zusammenkommen, weisse Niederschläge von neutralem kohlensauren Kalk (CaO, CO_2) oder Baryt (BaO, CO_2). Bei Prüfung auf freie Kohlensäure hat man stets einen Ueberschuss der Reagentien anzuwenden, da ja die sauren kohlensauren alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die entstandenen Niederschläge lösen sich in Säuren unter Aufbrausen; die Lösungen werden, nach vollständiger Austreibung der Kohlensäure durch Aufkochen, von Ammon nicht gefällt.

6. *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* bringen mit neutralen kohlensauren Alkalien sogleich, mit doppelt-kohlensauren (wenn verdünnt) erst beim Kochen Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder Baryt hervor. Mit freier Kohlensäure entsteht keine Fällung.

§. 150.

b. Kieselsäure (SiO_2).

1. Die Kieselsäure ist farblos oder weiss, auch in der heissesten Löthrohrflamme unveränderlich und unschmelzbar. In der Knallgasflamme schmilzt sie. Sie kommt in zwei Modificationen (richtiger wohl: krystallinisch und amorph) vor. Sie ist in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure) unlöslich, während das Kieselsäurehydrat darin, aber nur im Momente der Abscheidung, löslich ist. Die amorphe Kieselsäure und das Kieselsäurehydrat lösen sich in heissen wässerigen Lösungen von reinen und kohlensauren fixen Alkalien, die krystallisirte nicht oder kaum. — Wird diese oder werden jene mit reinen oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, so erhält man ein in Wasser lösliches basisch



kieselsaures Alkali, aus welchem Säuren Kieselsäurehydrat abscheiden. Von den kieselsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich.

2. Die Lösungen der kieselsauren Alkalien werden von allen *Säuren* zersetzt. Fügt man, selbst zu concentrirten Lösungen, viel Salzsäure auf einmal, so bleibt die abgeschiedene Kieselsäure gelöst, tröpfelt man dagegen die Salzsäure unter Umrühren allmählich zu, so scheidet sie sich grösstentheils als gallertartiges Hydrat aus. Je verdünnter die Flüssigkeiten sind, um so mehr bleibt gelöst, in sehr verdünnten entsteht kein Niederschlag. — Dampft man aber irgend eine mit Salzsäure oder Salpetersäure im Ueberschuss versetzte Lösung eines kieselsauren Alkalis zur Trockne ab, so scheidet sich in dem Maasse, als die Säure entweicht, Kieselsäure ab und bleibt, wenn der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt wird, in freiem Zustande (oder als Hydrat, $4\,SiO_2, HO$, wenn nur bei 100° C. getrocknet wurde) in Gestalt eines unlöslichen weissen Pulvers zurück. Werden die Lösungen kieselsaurer Alkalien mit Salmiak versetzt, so entstehen (bei stärkerer Concentration) Fällungen von (alkalihaltigem) Kieselsäurehydrat.

3. Die in Wasser nicht löslichen kieselsauren Salze werden zum Theil durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, zum Theil werden sie von denselben selbst beim Kochen nicht angegriffen. Bei der Zersetzung der ersteren scheidet sich in der Regel der grössere Theil der Kieselsäure als gelatinöses, seltener als pulveriges Hydrat aus. Um dieselbe ganz abzuscheiden, verdampft man die salzsaure Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kieselsäurehydrat zur Trockne, erhitzt ihn bei einer gleichmässigen, die Siedhitze des Wassers etwas übersteigenden Temperatur, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die unlöslich bleibende Kieselsäure von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit ab.

4. Von den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten werden manche, z. B. der Kaolin, durch Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt, viele andere werden dadurch einigermaassen angegriffen.

5. Schmelzt man irgend ein fein zerriebenes Silicat mit 4 Thln. *kohlensauren Natronkalis*, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und kocht die Masse mit Wasser, so löst sich der grösste Theil der Kieselsäure als kieselsaures Alkali auf, während die alkalischen Erden, die reinen Erden und schweren Metalloxyde ungelöst bleiben. — Weicht man die geschmolzene Masse in Wasser auf, setzt, ohne vorher zu filtriren, Salzsäure oder Salpetersäure zu, bis zur stark sauren Reaction, und behandelt die Flüssigkeit nach 3., so bleibt die Kieselsäure ungelöst, während sich die Basen lösen. — Schmelzt man mit 4 Thln. *Barythydrat*, digerirt die Masse mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure und behandelt die saure Lösung nach 3., so wird ebenfalls die Kieselsäure

abgeschieden. In dem Filtrate können alsdann die Basen, na auch die Alkalien, gefunden werden.

6. Lässt man *Fluorwasserstoffsäure* in wässeriger Lösung o Gas auf fein zerriebene kieselsaure Salze wirken, so entweicht fluorgas und die Basen verwandeln sich in Kieselfluormetalle, beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat, unter Entbindung von K fluorgas, in schwefelsaure Salze übergehen. — Mengt man das mit 5 Thln. Flussspathpulver, rührt mit Schwefelsäurehydrat zu an und erhitzt (am besten im Freien), bis keine Dämpfe mehr entw so verflüchtigt sich alle Kieselsäure als Kieselfluorgas. Im Rück hat man die vorhandenen Basen als schwefelsaure Salze, gemen schwefelsaurem Kalk.

7. Schmelzt man Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz mit *saurem Natron* am Oehr des Platindrahtes, so entsteht in der zenden Perle ein Aufschäumen durch entweichende Kohlensäure. Perle des kieselsauren Natrons bleibt, wenn nicht zuviel Soda ge men wurde, auch beim Erkalten klar.

8. Schmelzendes *Phosphorsalz* löst die Kieselsäure fast nicht. Schmelzt man daher Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz, am best kleinen Stückchen oder Splittern, mit Phosphorsalz am Platindr scheidet sich, während sich die Basen lösen, die Kieselsäure au schwimmt in der klaren Perle als mehr oder weniger durchschei Masse von der Gestalt des angewandten Stückchens, als sogen Kieselskelett, herum.

§. 151.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die freie Kohlensäure erk man leicht durch ihr Verhalten zu Kalkwasser, die kohlensauren S aber daran, dass sie, mit Säuren übergossen, fast geruchloses Gas e wickeln. Hat man Verbindungen, aus welchen sich gleichzeitig and Gase entwickeln, so prüft man das Gas mit Kalk- oder Baryt-Wasser. — Die Kieselsäure lässt sich in der Regel schon durch ihr und ihrer Sa Verhalten gegen Phosphorsalz leicht erkennen. Sie unterscheidet si ausserdem in der Form, in welcher sie bei Analysen stets erhalten wir durch ihre Unauflöslichkeit in Säuren (mit Ausnahme der Flussäure und ihre Löslichkeit in den kochenden Laugen reiner und kohlensaur Alkalien von allen anderen Körpern.

Zweite Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, wohl aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt werden: Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, (Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure), Schwefelwasserstoffsäure.

§. 152.

Die den genannten Säuren entsprechenden Silberverbindungen sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Die Säuren dieser Gruppe setzen sich mit Metalloxyden in der Art um, dass Verbindungen der Metalle mit Salzbildern, beziehungsweise mit Schwefel, entstehen, während sich gleichzeitig der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser vereinigt.

a. Chlorwasserstoffsäure (ClH).

1. Das Chlor ist ein gelbgrünes, Pflanzenfarben (Lackmus-, Indigoblau u. s. w.) zerstörendes, schweres Gas von unangenehmem, erstickendem Geruch und höchst nachtheiliger Wirkung auf die Respirationsorgane, nicht brennbar, das Verbrennen nur weniger Körper unterhaltend. Fein zertheiltes Antimon, Zinn u. s. w. entzünden sich darin und verbrennen zu Chloriden. Es löst sich in Wasser in ziemlicher Menge. Das so entstehende Chlorwasser ist schwach gelbgrünlich, riecht stark nach dem Gas, bleicht Pflanzenfarben, zersetzt sich bei Lichteinwirkung (§. 25), verliert seinen Geruch beim Schütteln mit Quecksilber, wobei dieses in ein Gemenge von Chlorür und Metall übergeht. — Kleine Mengen freies Chlor lassen sich in einer Flüssigkeit leicht entdecken, wenn man diese zu einer mit Schwefelcyankalium versetzten reinen Eisenoxydullösung setzt, welche durch die Einwirkung des freien Chlors sogleich geröthet wird, — oder auch — bei Abwesenheit von Salpetersäure — wenn man sie zu einer verdünnten, mit Stärkemehlkleister vermischten Jodkaliumlösung fügt (siehe §. 154. 9.).

2. Der Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, an der Luft dicke Nebel bildendes, erstickendes, heftig reizendes, in Wasser überaus leicht lösliches Gas. — Die concentrirtere wässerige Lösung (die rauchende Salzsäure) verliert beim Erhitzen einen grossen Theil ihres Gases.

3. Die neutralen Chlormetalle sind, mit Ausnahme des Chlorbleies Chlorsilbers und Quecksilberchlorürs, in Wasser leicht löslich; die meisten sind weiss oder farblos. Viele verflüchtigen sich in der Hitze ohne Zersetzung, andere werden beim Glühen zerlegt, manche sind feuerbeständig.

4. Freie Salzsäure und Lösungen von Chlormetallen geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* auch bei sehr grosser Verdünnung weisse, am Licht erst violett, dann schwarz werdende, in Salpetersäure nicht, in Ammon wie auch in Cyankalium mit Leichtigkeit lösliche, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzende Niederschläge von Chlorsilber ($AgCl$). Vergl. §. 114. 7.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *essigsaures Bleioxyd* bewirken in Lösungen, welche freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten, Niederschläge von Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) und Chlorblei ($PbCl$). Die Eigenschaften dieser Niederschläge siehe oben §. 115. 6. u. §. 116. 7.

6. Erwärmt man Chlorwasserstoffsäure mit *Braunstein*, oder Chlormetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe, seinem Geruche und seiner Pflanzenfarben bleichenden Wirkung leicht erkannt wird. Um letztere wahrzunehmen, setzt man am besten ein Streifchen feuchten Lackmus- oder feuchten mit Indigolösung gefärbten Papiers der Wirkung des Gases aus.

7. Reibt man ein Chlormetall mit *chromsaurem Kali* zusammen, übergiesst das Gemenge in einem Tubulatretörtchen mit *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt gelinde, so entwickelt sich ein tiefbraunrothes Gas (chromsaures Chromsuperchlorid, $CrCl_3, 2CrO_3$) in reichlicher Menge, welches sich zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit verdichtet und in die Vorlage übergeht. Vermischt man dieses chromsaure Chromsuperchlorid mit überschüssigem Ammon, so erhält man eine von chromsaurem Ammon gelb gefärbte Flüssigkeit, deren gelbe Farbe bei Zusatz von Säure, in Folge der Bildung sauren chromsauren Ammons, rothgelb wird.

8. In den in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Chlormetallen findet man das Chlor, indem man sie mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt. Wasser zieht alsdann aus der geschmolzenen Masse neben überschüssigem kohlensauren Alkali das entstandene Chloralkalimetall aus.

9. Löst man am Platindraht in der äusseren Löthrohrflamme in einer *Phosphorsalzperle* so viel *Kupferoxyd* auf, dass dieselbe beinahe undurchsichtig wird, befestigt an der noch geschmolzenen eine Spur einer Chlor enthaltenden Substanz und erhitzt in der Reductionsflamme, so umgiebt sich die Perle mit einer schön blauen, ins Purpurrothe ziehenden Flamme, so lange Chlor vorhanden ist (Berzelius).

§. 153.

b. Bromwasserstoffsäure (BrH).

1. Das Brom ist eine schwere, rothbraune Flüssigkeit. Sie riecht sehr unangenehm, chlorähnlich, siedet bei 63° C., verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Ihr Dampf ist braunroth. Das Brom bleicht Pflanzenfarben wie Chlor; es löst sich in Wasser ziemlich

leicht, in Alkohol leichter, in Aether sehr leicht. Die Lösungen sind gelbroth.

2. Das Bromwasserstoffgas, die wässerige Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

3. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen des Bromwasserstoffs oder der Brommetalle einen gelblich-weissen, am Lichte violett werdenden Niederschlag von Bromsilber (AgBr), der in Salpetersäure unlöslich, in Ammon etwas schwer löslich, in Cyankalium leicht löslich ist.

4. *Salpetersaures Palladiumoxydul*, nicht aber Palladiumchlorür, erzeugt in neutralen Lösungen von Brommetallen, wenn sie concentrirter sind, sogleich, — bei grösserer Verdünnung nach längerem Stehen, einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür (PdBr).

5. *Salpetersäure* zersetzt beim Erhitzen die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle, mit Ausnahme des Bromsilbers und Quecksilberbromids, und macht, indem sie den Wasserstoff oder das Metall oxydirt, das Brom frei. Dasselbe färbt, im Falle man eine Lösung hatte, diese gelb oder rothgelb; im Falle das Brommetall in fester Form oder concentrirter Lösung vorhanden war, entweichen gleichzeitig braunrothe, wenn verdünnt, bräunlich-gelbe Dämpfe von Bromgas, welche sich bei genügender Menge im kälteren Theile des Proberöhrchens zu kleinen Tropfen verdichten. — In der Kälte wird in verdünnteren Lösungen von Brommetallen das Brom weder durch Salpetersäure, selbst rothe rauchende, noch durch eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat oder durch Salzsäure und salpetrigsaures Kali in Freiheit gesetzt.

6. *Chlorgas* oder *Chlorwasser* machen das Brom in den Lösungen seiner Verbindungen sofort frei, wobei die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt, wenn die Menge des Broms nicht zu gering war. Ein grosser Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden, weil durch solchen in Folge der Bildung von Chlorbrom die Farbe ganz oder fast ganz verschwindet. — Weit empfindlicher wird diese Reaction, wenn man eine Flüssigkeit zusetzt, welche fähig ist, das Brom aufzunehmen und sich mit Wasser nicht mischt, namentlich Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Man versetze die in einem Proberöhrchen befindliche neutrale oder schwach saure Lösung mit ein wenig der genannten Flüssigkeiten, so dass sich am Boden ein grosser Tropfen zeigt, füge dann verdünntes Chlorwasser tropfenweise zu und schüttle. Bei irgend grösseren Brommengen (z. B. 1 Brom : 1000 Wasser) färben sich die Tropfen rothgelb, — bei sehr geringen Brommengen (1 Brom : 30000 Wasser) immer noch erkennbar blassgelb. Weit weniger gut eignet sich zu dieser Reaction der bisher dazu angewandte Aether. Man vermeide auch bei diesen Versuchen einen grossen Ueberschuss von Chlorwasser, auch prüfe man, ob letzteres, mit viel Wasser und etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform geschüttelt, dieselben ganz ungefärbt lässt. Nur wenn dies

der Fall, kann das Chlorwasser angewandt werden. — Schüttelt man die Auflösung des Broms in Schwefelkohlenstoff, Chloroform (oder Aether) mit etwas Kalilauge, so verschwindet die gelbe Farbe, man hat Bromkalium und bromsaures Kali in Lösung. Dampft man ab und glüht, so geht das bromsaure Kali in Bromkalium über. Die geglühte Masse kann alsdann nach 7. weiter geprüft werden.

7. Werden Brommetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäurehydrat* erhitzt, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom. Anwesenheit von viel Chlormetallen ist der Reaction nicht günstig und erfordert, dass man etwas Wasser zufügt und die Schwefelsäure nur in sehr kleinen Quantitäten allmählich zusetzt. Bei sehr geringen Brommengen ist die Farbe der Dämpfe nicht sichtbar. Erhitzt man aber eine solche Mischung in einer kleinen Retorte und leitet die Dämpfe durch eine lange Kühlröhre von Glas, so wird die Farbe der Bromdämpfe in der Regel bemerkbar, wenn man der Länge nach durch die Kühlröhre sieht, auch sind die ersten Tropfen des Destillates gelb gefärbt. Man fängt die erst übergehenden Dämpfe sowie die ersten Tropfen zweckmässig in einem Probecylinder auf, welcher etwas mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl enthält; denn kommt

8. feuchtes *Stärkemehl* mit freiem Brom, namentlich dampfförmigem, zusammen, so bildet sich gelbes Bromamylum. Die Färbung tritt nicht immer gleich ein. Um diese Reaction in dem Proberöhrchen hervorzurufen, in welchem man die ersten Tropfen des nach 7. erhaltenen Destillates aufgefangen hat, schmelze man es zu und drehe es vorsichtig um, so dass die Flüssigkeit unten, die feuchte Stärke oben ist. Nach 12 oder 24 Stunden wird das Amylum gelb erscheinen. Die Färbung verschwindet bei längerem Stehen wieder. — Einfacher und kaum minder empfindlich tritt die Reaction ein, wenn man die etwas freies Brom enthaltende Flüssigkeit, oder auch die ursprüngliche Mischung von Brommetall, Braunstein und Schwefelsäure in einem ganz kleinen Becherglase erwärmt, welches mit einem Uhrglase bedeckt ist, an dessen unterer Seite sich ein Stückchen mit Stärkekleister befeuchtetes und mit Stärkepulver bestreutes Papier befindet.

9. Uebergiesst und erwärmt man ein Gemenge von Brommetall und chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, so entwickelt sich gerade wie bei Chlormetallen ein braunrothes Gas. Dasselbe ist jedoch reines Brom, daher die übergehende Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammon nicht gelb, sondern farblos wird.

10. Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden zur Entdeckung des Broms wie die entsprechenden Chlormetalle behandelt.

11. Eine mit *Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle*, mit einer Brom enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme blau, ins Grüne ziehend, vorzüglich an den Kanten (Berzelius).

§. 154.

c. Jodwasserstoffsäure (JH).

1. Das Jod ist ein fester, weicher, in der Regel krystallinische, hwarze, glänzende Blättchen darstellender, eigenthümlich unangenehm echender Körper. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen und verwandelt ch bei etwas höherer Temperatur in schön veilchenblauen Joddampf, er sich beim Abkühlen zu einem schwarzen Sublimat verdichtet. Es ist sich sehr wenig in Wasser (die Lösung ist hellbraun), leicht in Alohol und Aether (die Lösungen sind dunkelrothbraun). Das Jod zertört Pflanzenfarben langsam und schwach, färbt die Haut braun, bildet nit Stärkemehl eine höchst intensiv dunkelblau gefärbte Verbindung. Dieselbe bildet sich immer, wenn Joddampf oder eine freies Jod enthalende Lösung mit Stärkemehl, am besten mit Stärkekleister, zusammenkommt. Sie wird durch Alkalien sowie durch Chlor und Brom zersetzt.

2. Der Jodwasserstoff ist ein dem Chlor- und Bromwasserstoff ähnliches, in Wasser in reichlicher Menge lösliches Gas. Die farblose wässerige Hydrojodsäure wird in Berührung mit der Luft schnell rothbraun, indem sich Wasser und eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure bilden.

3. Die Jodmetalle entsprechen ebenfalls in vieler Beziehung den Chlormetallen. Von denen, welche schwere Metalle enthalten, sind jedoch weit mehr in Wasser unlöslich. Viele zeigen eigenthümliche Färbungen.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen des Jodwasserstoffs und der Jodmetalle gelblich-weisse, am Lichte sich schwärzende Niederschläge von Jodsilber (AgJ), welche in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammon sehr schwierig, in Cyankalium leicht auflöslich sind.

5. *Palladiumchlorür* und *salpetersaures Palladiumoxydul* erzeugen auch in sehr verdünnten Auflösungen der Jodwasserstoffsäure oder eines Jodmetalls einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür (PdJ), welcher in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium etc.) ein wenig, in verdünnter kalter Salz- und Salpetersäure nicht oder kaum löslich ist.

6. Eine Lösung von einem Theil *Kupfervitriol* und zwei und ein halb Theilen *Eisenvitriol* fällt aus den wässerigen neutralen Lösungen der Jodmetalle Kupferjodür (Cu_2J) in Gestalt eines schmutzig-weissen Niederschlages. Zusatz von etwas Ammon begünstigt die vollständige Ausfällung des Jods. Chlor- und Bromverbindungen werden durch das genannte Reagens nicht niedergeschlagen.

7. Reine, von salpetriger Säure freie *Salpetersäure* zersetzt Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle nur, wenn sie in concentrirtem Zustande,

Metall, oder, wie die der anderen schweren Metalle, in Stickg- Kohlenmetall. Viele Verbindungen des Cyans mit schweren Me werden von verdünnten Sauerstoffsäuren nicht, von concentrirter tersäure schwierig zersetzt. Salzsäure sowie Schwefelwasserstoff ab legen die meisten leicht und vollständig.

4. Die Cyanmetalle haben grosse Neigung, sich mit einan verbinden, daher lösen sich die meisten Cyanverbindungen der sch Metalle in Cyankalium auf. Die so entstehenden Verbindungen entweder:

a. wirkliche Doppelsalze, Verbindungen zweiter Ordnung, z. B. + Ni Cy. Aus deren Lösungen scheiden Säuren, indem s Cyankalium zersetzen, die damit verbunden gewesenen Cyanme ab. — Oder sie sind

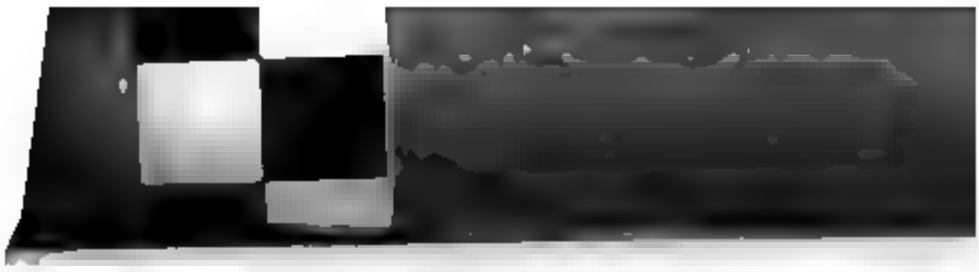
b. einfache Haloidsalze, Verbindungen erster Ordnung, in dene Metall, z. B. Kalium, verbunden ist mit einem aus Cyan und anderen Metall (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom) bestehend sammengesetzten Radical. Verbindungen dieser Art sind das und rothe Blutlaugensalz, K_2, Cy_3 Fe oder K_2 Cfy und K_3, Cy oder K_3 Cfdy, das Kobaltidcyankalium, $K_3, Cy_6 Co_2$, u. s. w. dünnte Säuren scheiden aus ihren Lösungen in der Kälte Cyanmetalle ab. Ersetzt man das Kalium durch Wasserstoff entstehen eigene, mit der Cyanwasserstoffsäure nicht zu verw selnde Wasserstoffsäuren.

Im Folgenden sollen zuerst die Reactionen der Cyanwasserstoffs und der einfachen Cyanverbindungen, sodann die der Ferro- und F ridcyanwasserstoffsäure besprochen werden.

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Lösungen der fre Blausäure und der Cyanalkalimetalle weisse, in Cyankalium leicht, Ammon etwas schwierig, in Salpetersäure nicht lösliche Niederschla von Cyansilber (Ag Cy), welche beim Glühen zerlegt werden und m tallisches Silber nebst etwas Paracyansilber zurücklassen.

6. Setzt man zu einer Lösung von freier Blausäure *Eisenvitr lösung*, die einige Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist, so entste keine Veränderung, fügt man aber einige Tropfen *Kali-* oder *Natronla* zu, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag, ein Gemenge von Ber nerblau (Fe_4 Cfy_3) und Eisenoxyduloxydhydrat. Setzt man jetzt — besten nach vorhergegangenem Erwärmen — Salzsäure zu, so löst sic das letztere, während das Berlinerblau ungelöst bleibt. Bei sehr ge ringen Mengen erscheint die Flüssigkeit nach Zusatz der Salzsäure gr und erst nach längerem Stehen setzt sich daraus ein geringer blauer Niederschlag ab. — Aehnliche und im Endresultate gleiche Erscheinun gen treten ein, wenn eine schwefelsaures Eisenoxyd enthaltende Eisen vitriollösung zur Auflösung eines Cyanalkalimetalles gesetzt und dann Salzsäure zugefügt wird.

7. Vermischt man eine etwas Blausäure oder Cyanalkalimetall ent-



haltende Flüssigkeit mit so viel gelbem Schwefelammonium, dass die Flüssigkeit gelblich erscheint, sowie mit etwas Ammon, und erwärmt, nöthigenfalls unter Erneuerung des Wassers, in einem Porzellanschälchen, bis die Mischung farblos geworden und das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt oder zersetzt ist, so enthält sie nunmehr Schwefelcyanammonium und wird, nach dem Ansäuern mit Salzsäure (wobei Schwefelwasserstoff sich nicht entwickeln darf) bei Zusatz von Eisenchlorid blutroth (Liebig). Diese Reaction ist überaus empfindlich. Folgendes Schema versinnlicht den Uebergang der Blausäure in Schwefelcyanammonium: $NH_4, S_5 + 2(NH_4, O) + 2\,CyH = 2(CyS_2, NH_4) + NH_4, S + 2\,HO$. Ist ein essigsaures Salz zugegen, so tritt die Reaction erst bei Zusatz von mehr Salzsäure ein.

8. In dem Cyanquecksilber lässt sich das Cyan durch die bisher angegebenen Methoden nicht entdecken. Um es darin aufzufinden, versetzt man seine Lösung mit Schwefelwasserstoff; man erhält hierdurch einen Niederschlag von Schwefelquecksilber, in Lösung aber freie Blausäure. — Festes Cyanquecksilber wird am leichtesten erkannt, wenn man es in einer Glasröhre erhitzt (vergl. 3.)

Anhang zur Cyanwasserstoffsäure.

a. Ferrocyanwasserstoffsäure ($H_2\,Cfy$). Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist in Wasser löslich, die Ferrocyanmetalle sind theils in Wasser löslich, wie die, welche Metalle der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, grösserentheils aber unlöslich. Alle werden beim Glühen zersetzt; waren sie nicht vollständig entwässert, so entweicht Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak, anderenfalls Stickgas und zuweilen Cyan. In der wässerigen Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferrocyanmetalle erzeugt *Eisenchlorid* einen blauen Niederschlag von Eisenferrocyanid ($Fe_4\,Cfy_3$), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen braunrothen von Kupferferrocyanid ($Cu_2\,Cfy$), *salpetersaures Silberoxyd* fällt Silberferrocyanid ($Ag_2\,Cfy$), als weissen, in Salpetersäure und in Ammon nicht löslichen, in Cyankalium löslichen Niederschlag. — Unlösliche Ferrocyanmetalle werden beim Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung der Oxyde, sofern diese nicht in Natronlauge löslich sind, und Bildung von Ferrocyannatrium zerlegt. — Mit 3 Thln. schwefelsaurem und 1 Thl. salpetersaurem Ammon erhitzt, liefern sie die schwefelsauren Salze der in ihnen enthaltenen Metalle, indem alles Cyan in Form von Cyanammonium und von dessen Zersetzungsproducten verflüchtigt wird (Bolley).

b. Ferridcyanwasserstoffsäure ($H_3\,Cfdy$). Die Ferridcyanwasserstoffsäure und viele Ferridcyanmetalle sind in Wasser löslich; alle Ferridcyanmetalle zersetzen sich beim Glühen in ähnlicher Art wie die Ferrocyanverbindungen. In den wässerigen Lösungen der Ferridcyanwasserstoffsäure und ihrer Salze bewirkt *Eisenchlorid* keinen blauen

§. 157.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Säuren der ersten Gruppe verden die meisten durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls gefällt. Diese Niederschläge können jedoch mit den Silberverbindungen, welche die Säuren der zweiten Gruppe bilden, nicht verwechselt werden, da jene in verdünnter Salpetersäure löslich, diese darin unlöslich sind. — Die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs verhindert die Prüfung auf die anderen Säuren der zweiten Gruppe mehr oder weniger; es muss daher jener, im Falle er zugegen ist, erst entfernt werden, bevor man die Prüfung auf die übrigen Säuren vornehmen kann. Es geschieht diese Entfernung, wenn die Hydrothionsäure im freien Zustande zugegen ist, durch blosses Aufkochen, wenn sie an ein Alkali gebunden ist, durch Zusatz eines Metallsalzes, welches die anderen Säuren nicht oder nicht aus saurer Lösung fällt. — Jod- und Cyan-Wasserstoffsäure können, auch bei Anwesenheit der Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure, durch die ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen mit Amylum, unter Zusatz einer salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit, und mit Eisenoxyduloxydlösung erkannt werden. — Die Erkennung des Chlors und Broms aber ist bei Anwesenheit von Jod und Cyan mehr oder minder schwierig. Es müssen daher diese letzteren, wenn sie zugegen sind, abgeschieden oder unschädlich gemacht werden, bevor man auf Chlor und Brom prüfen kann. Die Abscheidung des Cyans gelingt leicht, wenn man die gesammten Silberverbindungen glüht. Cyansilber wird zersetzt, Chlor-, Brom- und Jodsilber erleiden keine Zerlegung. Schmelzt man daher den geglühten Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali und kocht mit Wasser aus, so erhält man Chlor-, Brom- und Jod-Alkalimetall in Lösung. Auch durch Zink lassen sich die geschmolzenen Silberverbindungen leicht zerlegen. Man übergiesst sie zu dem Behufe mit Wasser, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen Zink hinzu, lässt längere Zeit stehen und filtrirt die entstandene Chlor-, Brom- oder Jod-Zinklösung von dem ausgeschiedenen metallischen Silber ab.

Die Abscheidung des Jods von Chlor und Brom lässt sich durch Behandlung der Silberverbindungen mit Ammon, genauer durch Fällung als Kupferjodür bewerkstelligen. Von Brom allein scheidet man es am genauesten durch Palladiumchlorür, welches nur das Jod fällt; von Chlor lässt sich das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul trennen.

Um Brom neben Jod und Chlor zu entdecken, kann man nach von mir neu angestellten Versuchen einfach also operiren. Man versetzt die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, dann mit Stärkekleister und fügt ein wenig rothe rauchende Salpetersäure, besser noch eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure zu. Die Jodreaction tritt sofort ein. Man fügt nun tropfenweise Chlorwasser zu, bis sie eben wieder verschwunden ist, dann noch ein wenig mehr, um

auch das Brom in Freiheit zu setzen, welches nun durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aufgenommen und erkannt wird. — Man kann das in Freiheit gesetzte Jod auch mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aufnehmen und dann vorsichtig Chlorwasser zufügen; es nimmt alsdann die durch Jod bedingte violettrothe Färbung mehr und mehr ab, und sobald sie verschwunden, tritt die bräunlich-gelbe Farbe, welche das Brom den genannten Lösungsmitteln mittheilt, hervor.

Chlormetalle entdeckt man neben Brom- (und Jod-) Metallen durch die Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Nachträglich theile ich noch mit, dass ausser den oben angeführten Mitteln, Jod in Freiheit zu setzen, noch viele andere in Vorschlag gekommen sind und angewendet werden können, so Jodsäure oder jodsaures Alkali und Salzsäure (Liebig), Eisenchlorid und Schwefelsäure (Hempel), übermangansaures Kali in schwach angesäuerter Lösung (Henry) etc. Hierzu bemerke ich Folgendes: Jodsäure muss mit grösster Vorsicht angewendet werden, weil a. bei Anwesenheit reducirender Körper aus dem Reagens Jod in Freiheit gesetzt wird, und weil b. ein Ueberschuss der Jodsäure die Reaction sogleich vernichtet. — Eisenchlorid unter Schwefelsäurezusatz wirkt bei ganz verdünnten Lösungen nicht sogleich, lässt man aber der Reaction Zeit, so tritt sie mit grösster Empfindlichkeit ein, ein Ueberschuss des Reagens bringt wenig Nachtheil. — Uebermangansaures Kali wirkt auch in den verdünntesten Lösungen sofort. Da aber eine durch sehr wenig Jodamylum gefärbte Flüssigkeit auch röthlich erscheint, so kann durch die blosse Färbung der Uebermangansäure Verwechselung eintreten. Man darf daher auch diese Reaction erst nach 6 oder 12 Stunden beurtheilen.

§. 158.

Anhang zur zweiten Gruppe der Säuren.

1. Salpetrige Säure (NO_3). Dieselbe stellt im freien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur ein braunrothes Gas dar. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfällt es in sich lösende Salpetersäure und ungelöst bleibendes Stickoxydgas ($3\,NO_3 = NO_5 + 2\,NO_2$). Die salpetrigsauren Salze werden beim Glühen zersetzt, sie sind grossentheils in Wasser löslich. Behandelt man sie oder ihre concentrirten Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich nicht salpetrigsaures Gas, sondern Stickoxydgas, indem gleichzeitig Salpetersäure entsteht. — In den Lösungen salpetrigsaurer Alkalien erzeugt *salpetersaures Silberoxyd* einen weissen, in sehr viel Wasser, besonders beim Erwärmen löslichen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* bei Zusatz von etwas Säure eine durch die Auflösung des Stickoxyds in der Eisenvitriollösung bedingte dunkel schwarzbraune Färbung, *Schwefelwasserstoff* bewirkt in

neutralen wie sauren Auflösungen reichliche Schwefelausscheidung, indem gleichzeitig salpetersaures Ammon entsteht, — mit Stärkekleister versetzte *Jodkaliumlösung* wird durch salpetrigsaure Salze, bei Zusatz von Salzsäure, sofort blau. Das Verhalten salpetrigsaurer Salze zu Kobaltlösungen ist aus §. 108. 10. bekannt.

2. Unterchlorige Säure (ClO). Dieselbe stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein tief gelbgrünes Gas dar von unangenehmem, reizendem, dem Chlor ähnlichem Geruche. Sie löst sich in Wasser, die verdünnte Lösung lässt sich destilliren. Die unterchlorigsauren Salze kommen in der Regel vereinigt mit Chlormetallen vor, so im Chlorkalk, der Javelle'schen Lauge u. s. w. — Die Lösungen derselben verändern sich beim Kochen. Aus dem unterchlorigsauren Salze entstehen — bei verdünnten Lösungen ohne, bei concentrirten unter Sauerstoffentwickelung — Chlormetall und chlorsaures Salz. — Vermischt man die Lösung des Chlorkalks mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so entbindet sich Chlor, während bei Zusatz von wenig Salpetersäure unterchlorige Säure frei wird. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus Chlorkalklösung Chlorsilber, *salpetersaures Bleioxyd* bewirkt einen anfangs weissen, allmählich orangerothen, endlich — durch Hyperoxydbildung — braunen Niederschlag, *Manganoxydulsalze* geben braunschwarze Niederschläge von Hyperoxydhydrat u. s. w. — *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden schon von den alkalischen Lösungen etwas, weit energischer aber bei Zusatz einer Säure entfärbt.

Dritte Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche weder von Baryt-, noch von Silbersalzen gefällt werden: Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 159.

a. Salpetersäure (NO_5).

1. Die wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 29,5° und kocht ungefähr bei 45° C. (Deville). Ihr Hydrat ist eine farblose, wenn es salpetrige Säure enthält, rothe, sehr ätzende , organische Substanzen rasch zerstörende, stickstoffhaltige Materien hochgelb färbende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

2. Die neutralen Salze der Salpetersäure sind sämmtlich in Wasser löslich; in Wasser unlöslich sind nur einige basische salpetersaure Verbindungen. In starker Glühhitze werden alle salpetersauren Salze zersetzt. Die mit alkalischer Basis liefern anfangs Sauerstoffgas und gehen in salpetrigsaure Salze über, später Sauerstoffgas und Stickgas, die anderen Sauerstoff und salpetrige oder Untersalpetersäure.

3. Wirft man ein salpetersaures Salz auf *glühende Kohlen* oder bringt man Kohle oder einen organischen Körper, z. B. Papier, zu einem schmelzenden salpetersauren Salz, so entsteht eine Verpuffung, das heisst, die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen.

4. Mischt man ein salpetersaures Salz mit gepulvertem *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine lebhafte, mit deutlicher Feuererscheinung und Knall verbundene Verpuffung. Diese Reaction lässt selbst sehr kleine Mengen salpetersaurer Salze erkennen.

5. Versetzt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit dem gleichen Volumen concentrirter, von Salpetersäure und Untersalpetersäure freier Schwefelsäure, lässt erkalten und giesst alsdann eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol darauf, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, so färbt sich die Berührungsschicht zuerst purpurfarben, später braun oder bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure röthlich. Mischt man die Flüssigkeiten, so entsteht eine bräunlichpurpurrothe klare Flüssigkeit. — Die Salpetersäure wird nämlich von dem Eisenoxydul zersetzt, drei Fünftheile ihres Sauerstoffs treten zu dem Oxydul und verwandeln einen Theil desselben in Oxyd, das übrig bleibende Stickstoffoxyd vereinigt sich mit dem noch nicht höher oxydirten Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst. — Bei Anwesenheit von seleniger Säure tritt eine ähnliche Reaction ein, mischt man aber die Flüssigkeit und lässt sie stehen, so scheidet sich rothes Selen daraus ab (Wittstock).

6. Kocht man in einem Proberöhrchen etwas Salzsäure, fügt einen oder zwei Tropfen ganz verdünnte *schwefelsaure Indigolösung* zu und kocht nochmals, so bleibt die Flüssigkeit (sofern die Salzsäure chlorfrei war) blau. Setzt man jetzt zu der schwach hellblauen Lösung ein salpetersaures Salz, fest oder gelöst, und erhitzt wiederum zum Kochen, so entfärbt sich die Flüssigkeit durch Zerstörung des Indigblaues. — Höchst empfindliche Reaction. Man beachte jedoch, dass einige andere Substanzen, namentlich freies Chlor, ebenfalls Entfärbung bewirken.

7. Mengt man ein salpetersaures Salz mit *Kupferfeile* und erwärmt das Gemenge in einem Proberöhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Luft in dem Röhrchen gelbroth, indem sich das bei der Oxydation des Kupfers durch die Salpetersäure frei werdende Stickstoffoxydgas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu salpetriger Säure vereinigt. Die Färbung ist am deutlichsten wahrnehmbar, wenn man der Länge nach durch das Röhrchen sieht.

8. Löst man etwas *Brucin* in concentrirter Schwefelsäure und fügt ein wenig einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, so färbt sich die Lösung sofort prächtig roth. Diese Reaction ist ungemein empfindlich.

9. Sehr kleine Mengen Salpetersäure lassen sich auch finden, dass man die zu prüfende Substanz mit kohlensaurem N bei mässiger Hitze schmelzt, die erkaltete Masse mit Wasser das Filtrat zu einer mit Stärkekleister versetzten Jodkaliumlö- und dann Salzsäure zufügt. (Vor dem Versuche ist zu prüfen. die stärkehaltige Jodkaliumlösung mit der Salzsäure ohne Bläuu- lässt. Bei einem Gehalt des Jodkaliums an Jodsäure oder der an Chlor würde dies nicht der Fall sein.)

§. 160.

b. Chlorsäure (ClO_5).

1. Die Chlorsäure ist in ihrer möglichst concentrirten Lö- farblose oder schwach gelbliche, ölartige Flüssigkeit von einem Salpetersäure ähnlichen Geruche. Sie röthet Lackmus und sodann. Im verdünnten Zustande ist sie farb- und geruchlos.

2. Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Glühen derselben entweicht ihr gesammter Sauerstoff, Chlormeta ben zurück.

3. Mit *Kohle* oder einem organischen Körper erhitzt, verp chlorsauren Salze und zwar mit weit grösserer Heftigkeit als die sauren.

4. Mengt man ein chlorsaures Salz mit *Cyankalium* und erh Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine auch bei sehr kleinen mit starkem Knall und Feuererscheinung verbundene Verpuffung mache den Versuch nur mit ganz kleinen Mengen.

5. Färbt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit schwefelsaurer *Indigolösung* hellblau, fügt ein wenig verdünnte Se säure zu und tropft alsdann vorsichtig eine Auflösung von sch saurem Natron ein, so verschwindet die Farbe des Indigos sogle Die Ursache dieser eben so empfindlichen als charakteristischen R ist die, dass die schweflige Säure der Chlorsäure Sauerstoff entzie somit Chlor oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben in Fr setzt, welche alsdann den Indigo entfärben.

6. Erwärmt man chlorsaure Salze mit mässig verdünnter *Salzsäure* setzen sich, am schnellsten beim Erwärmen, die Bestandtheile beider Sa um, es bildet sich Wasser, Chlor und zweifach-chlorsaure chlorige S ($2\,ClO_5, ClO_3$). Das Proberöhrchen, in dem man den Versuch vorni füllt sich dabei mit grüngelbem Gas von sehr unangenehmem, chlorähn chem Geruch, die Salzsäure färbt sich grüngelb. Hat man die Salzsä mit Indigolösung blau gefärbt, so wird, auch bei sehr geringen Me gen eines chlorsauren Salzes, das Indigblau sofort zerstört.

7. Bringt man in ein Uhrglas einige Tropfen *concentrirte Schwefelsäure* und fügt ein wenig chlorsaures Salz hinzu, so werden zwei Drit

des Metalloxyds in schwefelsaures, ein Drittel in überchlorsaures Salz verwandelt; chlorsaure chlorige Säure wird frei und färbt die Schwefelsäure hochgelb. Ausserdem giebt sie sich auch durch ihren Geruch und die grünliche Farbe des Gases zu erkennen: [$3(KO, ClO_5) + 4SO_3 = 2(KO, 2SO_3) + KO, ClO_7 + (ClO_5, ClO_3)$]. Bei diesem Versuch muss Erwärmung vermieden und mit kleinen Mengen operirt werden, sonst erfolgt die Zersetzung leicht mit solcher Heftigkeit, dass eine Explosion entsteht.

§. 161.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure angegeben worden sind, geben die mit Eisenvitriol und Schwefelsäure, die mit Kupferfeile und Schwefelsäure, die mit Brucin und auch die auf der Ueberführung in salpetrigsaures Salz beruhenden die sichersten Resultate; denn Verpuffung mit Kohle, Detonation mit Cyankalium, Entfärbung der Indigolösung erfolgt ja, wie angegeben worden, auch bei Anwesenheit von chlorsauren Verbindungen. Es haben diese letzteren Reactionen daher nur dann Werth, wenn keine Chlorsäure zugegen ist. Freie Salpetersäure erkennt man in einer Flüssigkeit, indem man sie in einem Porzellanschälchen im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem man einige Federkielspäne hineingeworfen hat. Gelbfärbung derselben zeigt die Salpetersäure an (Runge). Von der Gegenwart oder Abwesenheit der Chlorsäure überzeugt man sich am sichersten, wenn man die Probe unter Zusatz von kohlensaurem Natron glüht und ihre Lösung alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd prüft. War ein chlorsaures Salz zugegen gewesen, so ist es beim Glühen zu Chlormetall geworden, und man erhält jetzt einen Niederschlag von Chlorsilber. Diese Prüfung ist jedoch nur dann so einfach, wenn gleichzeitig kein Chlormetall zugegen ist. Ist dies der Fall, so muss salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugesetzt und erst, nachdem dieser abfiltrirt ist, unter Zusatz reinen kohlensauren Natrons abgedampft und geglüht werden. In der Regel ist es jedoch nicht nothwendig, diesen umständlichen Weg einzuschlagen, indem schon die Reactionen mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Indigo und schwefliger Säure, die Gegenwart der Chlorsäure mit völliger Sicherheit und zwar auch dann darthun lassen, wenn salpetersaure Salze zugegen sind. — Soll Salpetersäure neben einer grösseren Menge von Chlorsäure nachgewiesen werden, so versetzt man mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, verdampft wenn nöthig, glüht den Rückstand mässig aber hinlänglich lange, so dass das chlorsaure Salz in Chlormetall übergeht, und prüft alsdann den Rückstand auf Salpetersäure.

§. 163.

c. Citronensäure ($3\,HO, C_{12}H_5O_{11}$).

1. Die krystallisirte Citronensäure, wie sie durch Abkühlung ihrer Lösung erhalten wird, hat die Formel: $3\,HO, C_{12}H_5O_{11} + 2$ aq. Sie krystallisirt in farb- und geruchlosen, angenehm und stark sauer schmeckenden, wasserhellen Krystallen, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Weingeist, verwittert langsam an der Luft, verliert bei 100° C. ihr Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie und verkohlt dann unter Ausstossung stechender, saurer Dämpfe, deren Geruch von dem der verkohlenden Weinsteinsäure leicht zu unterscheiden ist.

2. Die citronensauren Salze mit alkalischer Basis sind sowohl im neutralen, als auch im sauren Zustande in Wasser leicht löslich, es wird daher Citronensäurelösung durch essigsaures Kali nicht gefällt. Auch die Verbindungen der Citronensäure mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, z. B. mit Eisenoxyd, lösen sich leicht in Wasser. Die citronensauren Salze verhindern, ebenso und aus demselben Grunde wie die weinsteinsauren, die Fällung des Eisenoxyds, Manganoxyduls, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien.

3. *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der Citronensäure weder so, noch beim Kochen, einen Niederschlag. Sättigt man aber die concentrirte und mit überschüssigem Chlorcalcium versetzte Lösung der Citronensäure mit Kali oder Natron, so entsteht sogleich ein Niederschlag von neutralem citronensauren Kalk ($3\,CaO, C_{12}H_5O_{11} + 4$ aq.), der in Kali unlöslich ist, von Salmiaklösung aber leicht aufgenommen wird. Wird diese Salmiak enthaltende Lösung gekocht, so scheidet sich citronensaurer Kalk von derselben Zusammensetzung als weisser, krystallinischer, nunmehr aber in Salmiak nicht mehr löslicher Niederschlag ab. — Sättigt man eine mit Chlorcalcium vermischte Citronensäurelösung mit Ammon, so entsteht in der Kälte erst nach vielstündigem Stehen ein Niederschlag. Kocht man aber die klare Flüssigkeit, so scheidet sich plötzlich citronensaurer Kalk mit den eben angeführten Eigenschaften ab. — Erhitzt man citronensauren Kalk mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd, so erfolgt keine oder nur eine geringe Reduction des Silbersalzes.

4. *Kalkwasser* bewirkt in der Lösung der Citronensäure oder eines citronensauren Salzes in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösung mit einem ziemlichen Ueberschuss von heiss bereitetem Kalkwasser zum Kochen, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Kalk, der beim Erkalten wieder grösstentheils verschwindet.

5. Setzt man zu einer Lösung von Citronensäure *essigsaures Bleioxyd* im Ueberschuss, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd ($3\,PbO, C_{12}H_5O_{11}$), der sich — nach dem Auswaschen — in Ammon leicht löst.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler citro-
saurer Alkalien citronensaures Silberoxyd ($3\,AgO, C_{12}H_5O_{11}$)
weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt.

7. Erhitzt man Citronensäure oder eins ihrer Salze mit concentrir-
Schwefelsäure, so entweicht am Anfange Kohlenoxydgas und Koh-
äure ohne gleichzeitige Schwärzung der Schwefelsäure; nach länge-
Kochen jedoch wird die Lösung dunkel und es entweicht schweflige
re.

§. 164.

d. Aepfelsäure ($2\,HO, C_8H_4O_8$).

1. Das Aepfelsäurehydrat krystallisirt schwierig in krystallinischen
isten, welche an der Luft zerfliessen und von Wasser und Alkohol
ht aufgenommen werden. — Beim Erhitzen auf 180° C. zerfällt es in
sser, Maleinsäure ($2\,HO, C_8H_2O_6$) und Fumarsäure ($2\,HO,$
H_2O_6), welche letztere bei weiterem Erhitzen auch noch in die erstere
rgeht. Dieses Verhalten ist höchst charakteristisch. Nimmt man
Versuch in einem Löffelchen vor, so entwickeln sich unter Auf-
äumen stechend saure Dämpfe von Maleinsäure; nimmt man ihn in
em Röhrchen vor, so verdichten sie sich im kälteren Theile zu Kry-
llen.

2. Die Aepfelsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lös-
he Salze. Das saure äpfelsaure Kali ist in Wasser nicht schwer lös-
h, es wird daher Aepfelsäurelösung durch essigsaures Kali nicht ge-
lt. Die Aepfelsäure verhindert, wie die Weinsteinsäure, die Fällung
s Eisenoxyds u. s. w. durch Alkalien.

3 *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der freien Aepfelsäure kei-
n Niederschlag. Auch nach dem Sättigen mit Ammon oder Natron
tsteht kein solcher. Kocht man aber, so scheidet er sich, wenn die
ösung concentrirt ist, aus. Löst man den niedergefallenen äpfelsau-
n Kalk ($2\,CaO, C_8H_4O_8 + 6$ aq.) in ganz wenig Salzsäure, setzt
mmon zu und kocht, so scheidet er sich wieder aus; löst man ihn aber
etwas mehr Salzsäure, so scheidet er sich, nach Zusatz von überschüs-
gem Ammon, auch bei längerem Kochen nicht aus. Alkohol fällt ihn
s einer solchen Lösung sogleich. Mit Ammon und salpetersaurem
lberoxyd erhitzt, bewirkt der äpfelsaure Kalk keine oder fast keine
bscheidung von Silber.

4. *Kalkwasser* schlägt weder die freie, noch die gebundene Aepfel-
ure nieder. Auch beim Kochen bleibt die Flüssigkeit, sofern das Kalk-
asser mit siedendem Wasser bereitet war, vollkommen klar.

5. *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und
er äpfelsauren Salze äpfelsaures Bleioxyd ($2\,PbO, C_8H_4O_8 +$
aq.) als weissen Niederschlag. Die Fällung ist am vollständigsten,

wenn man die Flüssigkeit durch Ammon neutral macht, indem der Niederschlag in freier Aepfelsäure und Essigsäure, wie auch in Ammon etwas löslich ist. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so löst sich ein Theil, der Rest schmilzt und gleicht alsdann unter Wasser geschmolzenem Harz. Diese Reaction ist nur dann deutlich, wenn man das äpfelsaure Bleioxyd ziemlich rein hat; ist es mit anderen Bleisalzen gemengt, setzt man z. B. Ammon zu, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, so tritt sie nicht oder nur unvollkommen ein.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer Alkalien äpfelsaures Silberoxyd als weissen, beim Kochen ein wenig grau werdenden Niederschlag.

7. Wird Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich anfangs Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann wird die Flüssigkeit braun und schwarz, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

---

§. 165.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den abgehandelten organischen Säuren ist die Oxalsäure dadurch charakterisirt, dass ihr Kalksalz aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammon und auch durch essigsaures Natron gefällt wird, sowie dadurch, dass Gypslösung die freie Säure sogleich fällt. Die Weinsäure zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kalisalzes, die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kalter Natron- und Kalilauge, das Verhalten desselben zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd und den Geruch aus, den sie und ihre Salze beim Erhitzen verbreiten. Man entdeckt sie neben den anderen Säuren stets am sichersten mit Hülfe von essigsaurem Kali (§. 162. 4.). Die Citronensäure wird am besten durch ihr Verhalten zu Kalkwasser oder zu Chlorcalcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak erkannt, doch wird dabei stets die Abwesenheit oder die vorherige Abscheidung von Oxalsäure und Weinsteinsäure vorausgesetzt. Die Aepfelsäure wäre durch das Verhalten ihres Bleisalzes beim Erhitzen unter Wasser ganz gut gekennzeichnet, hätte diese Reaction grössere Empfindlichkeit und würde sie nicht so leicht durch die Anwesenheit anderer Säuren verhindert. Das sicherste Mittel, die Aepfelsäure zu erkennen, ist, sie durch Erhitzen in einer Glasröhre in Maleinsäure zu verwandeln; doch ist es hierzu erforderlich, reines Säurehydrat zu haben. Von der Citronensäure und Weinsteinsäure unterscheidet sich die Aepfelsäure auch dadurch, dass ihr Bleisalz in Ammon schwer löslich ist, während sich citronensaures und weinsteinsaures Bleioxyd mit grösster Leichtigkeit lösen. — Ist von den vier besprochenen Säuren nur eine in Lösung, so kann sie mit Kalkwasser

nt gefunden werden, denn Aepfelsäure wird gar nicht, Citronensäure beim Kochen, Weinsäure und Oxalsäure schon in der Kälte gefällt; durch Weinsäure erzeugte Niederschlag löst sich bei Zusatz von niak, der oxalsaure Kalk dagegen nicht. — Sind die vier Säuren mmen in Lösung, so fällt man erst durch Chlorcalcium und Ammon Gegenwart von Salmiak, Oxalsäure und Weinsteinsäure (der weinsaure Kalk fällt unter diesen Verhältnissen erst nach längerer Zeit ständig nieder, er lässt sich von oxalsaurem durch Behandlung mit ronlauge trennen), sodann durch Kochen den citronensauren Kalk, lich durch Weingeist den äpfelsauren. (Der durch Weingeist entstane Kalkniederschlag kann niemals ohne Weiteres als äpfelsaurer Kalk achtet werden, denn auch schwefelsaurer Kalk und andere Kalksalze den unter denselben Verhältnissen von Weingeist gefällt. Will man gegen Irrthum sicher stellen, so muss aus dem Kalksalz das Säurerat dargestellt werden. Man vollbringt dies, indem man den Kalkderschlag in Essigsäure löst, Weingeist zufügt und, wenn nöthig, filt. Das Filtrat fällt man mit essigsaurem Bleioxyd, neutralisirt mit mon, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn in Wasser, zerlegt ch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zur Trockne.) — l wenig Citronen- oder Aepfelsäure neben viel Weinsteinsäure erkannt rden, so fälle man zunächst diese mit essigsaurem Kali unter Zusatz es gleichen Volumens starken Alkohols. Im Filtrate lassen sich alsn die anderen Säuren durch Chlorcalcium und Ammon vollständig derschlagen, wenn man die Weingeistmenge noch etwas vermehrt.

§. 166.

Anhang: Traubensäure ($2HO, C_8H_4O_{10}$).

Die krystallisirte Traubensäure ist $2HO, C_8H_4O_{10} + 2$ aq. Das ystallwasser entweicht an der Luft langsam, bei 100° C. rasch (Unteried von Weinsteinsäure). Zu Lösungsmitteln verhält sich die Traunsäure wie die Weinsäure. — Die traubensauren Salze zeigen ebenls ein dem der weinsteinsauren sehr ähnliches Verhalten. In Wasserhalt, Form und Löslichkeit weichen jedoch manche von den entspreenden weinsteinsauren Salzen ab. *Chlorcalcium* fällt aus den Lösunn der freien Säure wie ihrer Salze traubensauren Kalk ($2CaO, H_4O_{10} + 8$ aq.) als weisses krystallinisches Pulver. Der Niederhlag wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammon sogleich oder ch sehr bald niedergeschlagen (Unterschied von Weinsäure). Er löst h in Kali- und Natronlauge und fällt beim Kochen nieder (Unterhied von Oxalsäure). *Kalkwasser* im Ueberschuss erzeugt sogleich en weissen Niederschlag, der sich nicht in Salmiak löst (Unterschied n Weinsteinsäure). — *Gypslösung* bringt in einer Auflösung von Traunsäure sogleich keinen Niederschlag hervor (Unterschied von Oxal-

säure), nach 10 bis 15 Minuten scheidet sich jedoch traubensaurer Kalk aus (Unterschied von Weinsteinsäure); in Auflösungen neutraler Salze entsteht der Niederschlag sogleich. — Zu *Kalisalzen* verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure.

Zweite Gruppe der organischen Säuren.

Säuren, welche von Chlorcalcium unter keiner Bedingung, von Eisenchlorid aber aus neutraler Lösung gefällt werden: Bernsteinsäure, Benzoësäure.

§. 167.

a. Bernsteinsäure ($2HO, C_8H_4O_6$).

1. Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in farb- und geruchlosen, säulenförmigen oder auch tafelförmigen, in Wasser, Weingeist und Aether leicht, in Salpetersäure schwer löslichen Krystallen, welche geruchlos, von schwach saurem Geschmack und unter Zurücklassung von wenig Kohle flüchtig sind. Die officinelle, nach brenzlichem Oel riechende Säure hinterlässt einen etwas stärkeren kohligen Rückstand. Die Bernsteinsäure wird nicht zerstört, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, daher man sie durch halbstündiges Kochen damit, wobei etwa vorhandenes Bernsteinöl zerstört wird, leicht rein erhalten kann. Beim Sublimiren erhält man seideglänzende Nadeln. Das Hydrat verliert dabei Wasser, so dass man nach mehrmaliger Sublimation zuletzt wasserfreie Säure erhält. An der Luft erhitzt, verbrennt die Bernsteinsäure mit blauer, nicht russender Flamme.

2. Die bernsteinsauren Salze werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base gehen dabei unter Kohleabscheidung in kohlensaure Verbindungen über. Von den bernsteinsauren Salzen sind die meisten in Wasser löslich.

3. *Eisenchlorid* bewirkt in einer Auflösung von neutralem bernsteinsauren Alkali einen bräunlich blassrothen, voluminösen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3, C_8H_4O_6$), während ein Drittel der Bernsteinsäure frei wird und einen Theil des Niederschlages in Lösung hält, wenn man warm abfiltrirt. Der Niederschlag löst sich leicht in Mineralsäuren, von Ammon wird er zersetzt, indem sich ein sehr basisches bernsteinsaures Eisenoxyd von minder voluminöser Beschaffenheit abscheidet, während der grösste Theil der Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammon gelöst wird.

4. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt mit Bernsteinsäure einen weissen, in Wasser, Essigsäure und Bernsteinsäure sehr wenig, in Bleizuckerlösung und in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von neutralem bern-

steinsauren Bleioxyd ($2\,PbO,\ C_8H_4O_6$), welcher beim Behandeln mit Ammon in ein basisches Salz ($6\,PbO,\ C_8H_4O_6$) übergeht.

5. Versetzt man eine Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlorbaryumlösung* mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt ($2\,BaO, C_8H_4O_6$).

6. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *salpetersaures Silberoxyd* schlagen die bernsteinsauren Salze ebenfalls nieder; die Niederschläge haben jedoch nichts Charakteristisches.

§. 168.

b. Benzoësäure ($HO, C_{14}H_5O_3$).

1. Das Benzoësäurehydrat stellt im reinen Zustande geruchlose, weisse Blättchen oder Nadeln, oder auch nur ein krystallinisches Pulver dar. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann vollständig, seine Dämpfe erzeugen ein ganz eigenthümliches Kratzen im Schlunde und reizen zum Husten; vorsichtig abgekühlt, verdichten sie sich zu glänzenden Nadeln. Entzündet brennen die Dämpfe der Säure mit leuchtender russender Flamme. Das gewöhnliche officinelle Benzoësäurehydrat riecht nach dem Benzoëharz und hinterlässt beim Erhitzen einen geringen kohligen Rückstand. Das Benzoësäurehydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, von heissem Wasser und von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen. Eine gesättigte alkoholische Auflösung wird daher durch Wasser milchig getrübt.

2. Die benzoësauren Salze sind meistens in Wasser löslich, unlöslich sind nur diejenigen, welche schwache Basen, z. B. Eisenoxyd, enthalten. Die löslichen haben einen eigenthümlichen, reizenden Geschmack. Setzt man zu ihren concentrirten wässerigen Lösungen eine starke *Säure*, so wird die Benzoësäure ausgetrieben und scheidet sich als Hydrat in Gestalt eines blendend weissen, schwer löslichen Pulvers ab. Auf gleiche Weise wird die Benzoësäure aus ihren unlöslichen Salzen abgeschieden, wenn man diesen stärkere Säuren zusetzt, welche mit den Basen, an die die Benzoësäure gebunden war, lösliche Salze bilden.

3. *Eisenchlorid* fällt die Lösung freier Benzoësäure unvollständig, die eines neutralen benzoësauren Alkalis vollständig. Der Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd [$2\,Fe_2O_3,\ 3\,(C_{14}H_5O_3) + 15$ aq.] ist voluminös, fleischfarben, in Wasser unlöslich, wird beim Behandeln mit Ammon in ähnlicher Weise zersetzt wie das bernsteinsaure Eisenoxyd, unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es sich in wenig Salzsäure unter Abscheidung des grössten Theiles der Benzoësäure löst.

4. *Essigsaures Bleioxyd* schlägt freie Benzoësäure und benzoësaures Ammon nicht, oder wenigstens nicht sogleich, benzoësaure Salze mit fixer alkalischer Basis aber flockig weiss nieder.

5. Bringt man zu einer Mischung von Weingeist, Ammon und

säure), nach 10 bis 15 Minuten scheidet sich jedoch trauben aus (Unterschied von Weinsteinsäure); in Auflösungen neutr entsteht der Niederschlag sogleich. — Zu *Kalisalzen* verhält Traubensäure wie die Weinsteinsäure.

Zweite Gruppe der organischen Säuren.

Säuren, welche von Chlorcalcium unter keiner Bed von Eisenchlorid aber aus neutraler Lösung gef werden: Bernsteinsäure, Benzoësäure.

§. 167.

a. Bernsteinsäure ($2HO, C_8H_4O_6$).

1. Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in farb- und ger säulenförmigen oder auch tafelförmigen, in Wasser, Weingeist ur leicht, in Salpetersäure schwer löslichen Krystallen, welche ge von schwach saurem Geschmack und unter Zurücklassung vo Kohle flüchtig sind. Die officinelle, nach brenzlichem Oel ri Säure hinterlässt einen etwas stärkeren kohligen Rückstand. D steinsäure wird nicht zerstört, wenn man sie mit Salpetersäure daher man sie durch halbstündiges Kochen damit, wobei etwa v nes Bernsteinöl zerstört wird, leicht rein erhalten kann. Beim S ren erhält man seideglänzende Nadeln. Das Hydrat verlier Wasser, so dass man nach mehrmaliger Sublimation zuletzt wa Säure erhält. An der Luft erhitzt, verbrennt die Bernsteinsa blauer, nicht russender Flamme.

2. Die bernsteinsauren Salze werden beim Glühen zersetzt; d alkalischer oder alkalisch erdiger Base gehen dabei unter Kohlen dung in kohlensaure Verbindungen über. Von den bernsteinsaure zen sind die meisten in Wasser löslich.

3. *Eisenchlorid* bewirkt in einer Auflösung von neutralem bern sauren Alkali einen bräunlich blassrothen, voluminösen Nieder von bernsteinsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3, C_8H_4O_6$), währen Drittel der Bernsteinsäure frei wird und einen Theil des Nieders in Lösung hält, wenn man warm abfiltrirt. Der Niederschlag lös leicht in Mineralsäuren, von Ammon wird er zersetzt, indem sic sehr basisches bernsteinsaures Eisenoxyd von minder voluminöser schaffenheit abscheidet, während der grösste Theil der Bernstein als bernsteinsaures Ammon gelöst wird.

4. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt mit Bernsteinsäure einen weisse Wasser, Essigsäure und Bernsteinsäure sehr wenig, in Bleizuckerlö und in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von neutralem be

insauren Bleioxyd ($2\,PbO, C_8H_4O_6$), welcher beim Behandeln Ammon in ein basisches Salz ($6\,PbO, C_8H_4O_6$) übergeht.

5. Versetzt man eine Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlor-ymlösung* mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein isser Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt ($2\,BaO, C_8H_4O_6$).

6. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *salpetersaures Silberoxyd* schla-ı die bernsteinsauren Salze ebenfalls nieder; die Niederschläge haben ,och nichts Charakteristisches.

§. 168.

b. Benzoësäure ($HO, C_{14}H_5O_3$).

1. Das Benzoësäurehydrat stellt im reinen Zustande geruchlose, ;isse Blättchen oder Nadeln, oder auch nur ein krystallinisches Pulver ,r. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann vollständig, ine Dämpfe erzeugen ein ganz eigenthümliches Kratzen im Schlunde ıd reizen zum Husten; vorsichtig abgekühlt, verdichten sie sich zu ıänzenden Nadeln. Entzündet brennen die Dämpfe der Säure mit leuch-nder russender Flamme. Das gewöhnliche officinelle Benzoësäurehydrat echt nach dem Benzoëharz und hinterlässt beim Erhitzen einen geringen ›hligen Rückstand. Das Benzoësäurehydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer ıslich, von heissem Wasser und von Alkohol wird es ziemlich leicht auf-enommen. Eine gesättigte alkoholische Auflösung wird daher durch Vasser milchig getrübt.

2. Die benzoësauren Salze sind meistens in Wasser löslich, unlös-ch sind nur diejenigen, welche schwache Basen, z. B. Eisenoxyd, ent-alten. Die löslichen haben einen eigenthümlichen, reizenden Ge-chmack. Setzt man zu ihren concentrirten wässerigen Lösungen eine tarke *Säure*, so wird die Benzoësäure ausgetrieben und scheidet sich ,ls Hydrat in Gestalt eines blendend weissen, schwer löslichen Pulvers ıb. Auf gleiche Weise wird die Benzoësäure aus ihren unlöslichen Sal-;en abgeschieden, wenn man diesen stärkere Säuren zusetzt, welche mit ıen Basen, an die die Benzoësäure gebunden war, lösliche Salze bilden.

3. *Eisenchlorid* fällt die Lösung freier Benzoësäure unvollständig, die eines neutralen benzoësauren Alkalis vollständig. Der Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd [$2\,Fe_2O_3$, $3\,(C_{14}H_5O_3) + 15$ aq.] ist voluminös, fleischfarben, in Wasser unlöslich, wird beim Behandeln mit Ammon in ähnlicher Weise zersetzt wie das bernsteinsaure Eisen-oxyd, unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es sich in wenig Salzsäure unter Abscheidung des grössten Theiles der Benzoësäure löst.

4. *Essigsaures Bleioxyd* schlägt freie Benzoësäure und benzoësaures Ammon nicht, oder wenigstens nicht sogleich, benzoësaure Salze mit fixer alkalischer Basis aber flockig weiss nieder.

5. Bringt man zu einer Mischung von Weingeist, Ammon und

Theil desselben zu basisch essigsaurem Bleioxyd auf, welches seiner alkalischen Reaction leicht erkennen lässt.

§. 171.

b. Ameisensäure (HO, C_2HO_3).

1. Das Hydrat der Ameisensäure stellt eine farblose, was schwach rauchende Flüssigkeit dar von höchst durchdringendem, thümlichem Geruche. Es krystallisirt unter 0°C. in blätterigen, fa Krystallen. Mit Wasser und Weingeist ist es in allen Verhä mischbar. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich vollständig. Die D lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme.

2. Die ameisensauren Salze hinterlassen beim Glühen, wie sprechenden essigsauren Salze, entweder kohlensaure Verbind Oxyde oder Metalle; gleichzeitig scheidet sich Kohle ab, Kohlen stoff, Kohlensäure und Wasser entweichen. Alle Verbindunge Ameisensäure mit Basen lösen sich in Wasser, Alkohol nimm manche auf.

3. Zu *Eisenchlorid* verhält sich die Ameisensäure wie die E säure.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* schlägt freie Ameisensäure nicht, sensaure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der w schwer lösliche, krystallinische Niederschlag von ameisensau Silberoxyd (AgO, C_2HO_3) wird sehr bald dunkler, indem sich m sches Silber ausscheidet. Nach längerem Stehen erfolgt die Red schon in der Kälte vollständig, erhitzt man aber die Flüssigkeit mit Niederschlage, so tritt sie sogleich ein. Dieselbe Reduction des S oxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung des ameisensauren Salze verdünnt war, dass kein Niederschlag entstand, oder wenn man Ameisensäure hatte. Sie erfolgt aber nicht bei Gegenwart von schüssigem Ammon. Die Ameisensäure, welche man als eine Ver dung von Kohlenoxyd mit Wasser betrachten kann, entzieht hierbei Silberoxyd seinen Sauerstoff, es bildet sich Kohlensäure, welche entwe und Wasser; Metall wird abgeschieden.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in freier Ameisens keinen, in concentrirten Lösungen ameisensaurer Alkalien einen weis schwer löslichen Niederschlag von ameisensaurem Quecksilb oxydul (Hg_2O, C_2HO_3). Derselbe wird nach sehr kurzer Zeit ausgeschiedenem Quecksilber grau, nach längerem Stehen tritt schon der Kälte, sogleich aber beim Erhitzen, vollständige Reduction ein. bildet sich hierbei ebenfalls Kohlensäure und Wasser. Die Reducti erfolgt, wie bei dem Silberoxyd, auch dann, wenn die Flüssigkeit so ve dünnt ist, dass das ameisensaure Quecksilberoxydul gelöst bleibt, od wenn man freie Ameisensäure hat.

6. Erwärmt man Ameisensäure oder ein ameisensaures Alkali mit *Quecksilberchlorid* auf 60° bis 70° C., so erhält man einen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Bei der Kochhitze des Wassers wird zugleich Metall abgeschieden.

7. Wird Ameisensäure oder ein Salz derselben mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so zerlegt sich erstere ohne Schwärzung der Flüssigkeit in Kohlenoxydgas, welches unter Aufbrausen entweicht und angezündet mit blauer Flamme brennt, und in Wasser. Die Schwefelsäure entzieht nämlich der Ameisensäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser oder Oxyd und veranlasst so eine Umsetzung ihrer Elemente ($C_2HO_3 = 2CO + HO$). Erhitzt man in einem Destillirapparat ameisensaure Salze mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Ameisensäure, welche meist schon an ihrem Geruch erkannt werden kann, im Destillat; erwärmt man mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol, so entwickelt sich Ameisenäther, der durch seinen eigenthümlichen, an den des Arraks erinnernden Geruch ausgezeichnet ist.

8. Erwärmt man verdünnte Ameisensäure mit Bleioxyd, so löst sich dies auf. Beim Erkalten der, nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirten, Lösung scheidet sich das ameisensaure Bleioxyd (PbO, C_2HO_3) in glänzenden Säulchen oder Nadeln aus.

---

§. 172.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Essigsäure und Ameisensäure unterscheiden sich von den übrigen organischen Säuren dadurch leicht, dass sie mit Wasser überdestillirt werden können und mit Eisenoxyd lösliche neutrale Salze bilden, welche sich in Wasser mit blutrother Farbe lösen und beim Kochen zersetzt werden. Von einander unterscheiden sie sich durch den Geruch ihrer Hydrate und Aethylverbindungen, durch ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilbersalzen, zu Bleioxyd, wie auch zu concentrirter Schwefelsäure. Eine Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure gelingt, wenn man beide mit überschüssigem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt. Die Ameisensäure reducirt die Oxyde, indem sie selbst zerlegt wird; die Essigsäure bleibt mit denselben verbunden in Lösung.

Ueber
den Gang einer qualitativen Analyse
im Allgemeinen
und über
den Plan der vorliegenden zweiten Abtheilung
insbesondere.

Wenn man die Reagentien und das Verhalten der Körper zu denselben kennt, so ist man im Stande, sogleich zu entscheiden, ob irgend eine einfache Verbindung, deren physikalische Eigenschaften einen Schluss auf ihre Natur gestatten, das wirklich ist, wofür man sie hält. Einige einfache Reactionen lehren uns z. B., dass ein Körper, den wir für Kalkspath halten, in der That kohlensaurer Kalk, einer, den wir für Gyps halten, wirklich schwefelsaurer Kalk sei. Ebenso genügen diese Kenntnisse gewöhnlich, um zu ermitteln, ob in irgend einer zusammengesetzten Substanz ein gewisser Körper vorhanden oder nicht vorhanden ist, ob also z. B. ein weisses Pulver Quecksilberchlorür enthält oder nicht. Handelt es sich aber darum, die chemische Natur eines uns völlig unbekannten Körpers darzuthun, sollen alle Bestandtheile eines Gemenges oder einer chemischen Verbindung aufgefunden werden, will man den Beweis liefern, dass ausser den aufgefundenen Stoffen durchaus keine weiteren vorhanden sein können, ist demnach von einer vollständigen qualitativen Analyse die Rede, so muss sich zu der Kenntniss der Reagentien und zu der des Verhaltens der einzelnen Körper zu denselben nothwendig die eines bestimmten systematischen Verfahrens bei der Analyse gesellen; das heisst, wir müssen wissen, in welcher Reihenfolge wir Lösungsmittel, allgemeine und besondere Reagentien anzuwenden haben, um sowohl von der Abwesenheit aller nicht zugegenen Körper schnell überzeugt zu werden, als auch um die wirklich vorhandenen bald und sicher zu erkennen. — Fehlt uns die Kenntniss eines solchen systematischen Ganges, oder sagen wir uns, in der Hoffnung, schneller zum Ziele zu kommen, bei Untersuchungen von jeder Methode los, so wird das Analy-

siren, wenigstens in der Hand des Anfängers, ein Herumrathen, un erhaltenen Resultate sind nicht mehr Ergebnisse wissenschaftlicher rechnung, sondern Sache des bald günstigen, bald ungünstigen Zu

Eine bestimmte Methode muss demnach jeder Analyse zu Gr liegen; es ist aber keineswegs nöthig, dass diese immer eine und di sei. Im Gegentheile, Uebung, Nachdenken und Betrachtung der stände führen uns in verschiedenen Fällen meist zu verschiedenen thoden. Alle aber kommen darin überein, dass die vorhandenen vorauszusetzenden Stoffe erst in gewisse Gruppen getheilt, die in verschiedenen Gruppen gehörenden Körper alsdann weiter unterschie und zuletzt einzeln erkannt werden müssen. — Die Verschiedenhei Methoden aber ist theils in der Reihenfolge, in welcher die Reage angewendet werden, theils in ihrer Auswahl begründet.

Um nun zu dem Standpunkte zu gelangen, selbstständige Meth zur Analyse entwerfen zu können, muss man sich zuvor mit einem, d die Erfahrung geprüften, allen irgend möglichen Fällen angep Gange ganz und gar vertraut machen, damit man in der Folge be langter Uebung durch eigene Ueberlegung zu finden vermag, in wel Fällen diese oder jene Modification der allgemeinen Methode etwa sc ler oder leichter zum Ziele führe.

Die Darlegung eines solchen allen Fällen angepassten, mögl sicheren und einfachen, durch die Erfahrung erprobten und bewa Ganges ist der Gegenstand des ersten Abschnittes dieser zw Abtheilung.

Die Elemente und Verbindungen, welche darin umfasst wer sind dieselben, welche in dem propädeutischen Theile aufgeführt wor sind (mit Ausnahme der daselbst nur anhangsweise abgehandelten).

Die Darstellungsweise ist eine zur praktischen Untersuchung un telbar anleitende, so zwar, dass jeder richtig Beobachtende den vor zeichneten Weg nicht verfehlen kann, sondern — auf demselben fo schreitend — rasch und sicher zum Ziele gelangen muss.

Dieser erste Abschnitt zerfällt in folgende Unterabtheilungen:

1. Einleitende Prüfung,
2. Auflösung,
3. Eigentliche Untersuchung.

Die letztere aber zerfällt wieder in die Untersuchung von Verbi dungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure vorausgesetzt wi und in die von Gemengen oder Verbindungen, in welchen alle hier Betracht kommenden Körper als gegenwärtig angenommen werden. I Bezug auf die letztere muss bemerkt werden, dass man, wenn die einl tende Prüfung nicht von der Abwesenheit bestimmter Körpergruppen d gewisseste Ueberzeugung gegeben hat, ohne Gefahr, einen oder mehre Stoffe zu übersehen, keinen Paragraph, auf welchen in Folge der si zeigenden Erscheinungen hingewiesen wird, übergehen darf. — Wi man eine Verbindung oder ein Gemenge 'le Bestandtheile

ıdern nur auf gewisse Stoffe prüfen, so findet man leicht, welche Num-
rn alsdann in Betracht zu ziehen sind.

Da zur Aufstellung eines solchen systematischen Verfahrens Vor-
ssicht aller möglichen Umstände nothwendig ist, so ergiebt sich von
bst, dass die in den Kreis unserer Betrachtung aufgenommenen Kör-
r zwar in allen beliebigen Mischungen und Gemengen unter sich, aber
ei von fremdartigen organischen Stoffen angenommen werden mussten,
dem durch solche viele Reactionen verdeckt, andere mannigfach modi-
irt werden.

Wenngleich nun der allgemeine analytische Gang so eingerichtet
t, dass er mit sehr wenigen Ausnahmen auf alle möglichen Fälle passt,
ist es doch in manchen speciellen Fällen zweckmässiger oder förder-
er, denselben abzuändern. Zuweilen wird auch eine vorbereitende Be-
ındlung der Substanz erfordert, ehe sich der allgemeine Gang anwen-
en lässt; wie dies namentlich bei Anwesenheit färbender, schleimiger
rganischer Materien der Fall ist. — Um nun auch für diese beson-
eren Fälle nicht ohne Anleitung zu lassen, habe ich im zweiten Ab-
chnitte der zweiten Abtheilung einige wichtige und häufig vorkom-
ıende Beispiele aufgeführt und das bei ihrer Analyse einzuhaltende Ver-
ahren ausführlich beschrieben. Man wird an mehreren derselben leicht
rsehen können, wie sich der allgemeine Gang vereinfacht, wenn der
Kreis der Körper enger wird, auf welche bei der Analyse Rücksicht zu
ıehmen ist.

Da endlich ein erfolgreiches und verständiges Analysiren nur mög-
ich ist, wenn der Arbeitende eine genaue Kenntniss der Gründe hat,
worauf die Scheidung und Erkennung der Körper beruht, und sich daher
stets Rechenschaft zu geben weiss, warum bei dem Gange der Unter-
suchung dies oder jenes Reagens in der oder jener Reihenfolge angewen-
det wird, so habe ich im dritten Abschnitt der zweiten Abtheilung
eine Erklärung und Auseinandersetzung des allgemeinen analytischen
Verfahrens, sowie auch mancherlei Zusätze zum praktischen Verfahren
gegeben. — Da dieser Abschnitt demnach der Schlüssel zu dem ersten
und zweiten ist, so empfehle ich dringend, sich mit demselben bald und
gründlich bekannt zu machen. — Ich habe dieser theoretischen Erläute-
rung einen besonderen Abschnitt gewidmet, weil sie im Zusammenhang
am besten verstanden wird; auch würde durch zu häufige erklärende
Einschaltungen und Zusätze die Uebersichtlichkeit der Darstellung des
praktischen Verfahrens wesentlich beeinträchtigt worden sein.

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren,

allgemeiner Gang.

I. Einleitende Prüfung [1]).

§. 173.

Man beobachtet vor Allem die äusseren, sinnlich wahrnehmb. Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz: Farbe, Form, H. Schwere, Geruch u. s. w., da sich daraus oft mancher Schluss z. lässt. Ehe man weiter verfährt, ist wohl zu berücksichtigen, wie des zu untersuchenden Körpers zu Gebote steht, weil man schon die Quantitäten, welche man zur einleitenden Prüfung verwenden darnach beurtheilen muss. Sparsamkeit ohne Uebertreibung ist, wenn man den Körper in Pfunden hätte, zur Gewöhnung anzurat. Gesetz aber muss es sein, stets nur einen Theil der Substanz zur U. suchung zu verwenden, einen anderen aber, wenn auch kleineren, für vorhergesehene Fälle und zu bestätigenden Versuchen aufzubewahren.

A. Der zu untersuchende Körper ist fest.

1. Er ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Legirung

§. 174.

1) Ist die Substanz pulverförmig oder klein krystallisirt, so ist sie Untersuchung geeignet, ist sie in grösseren Krystallen oder in fe.

[1]) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

[2]) Diese am Rande stehenden Zahlen haben den Zweck bei Hinweisungen einem Ort des Ganges zum anderen das Nachschlag n.

Stücken, so muss vorher ein Theil derselben, wenn es möglich ist, fein zerrieben werden. Es kann dies bei weicheren Körpern in einem Porzellanmörser geschehen; härtere dagegen zerschlägt man zuerst in einem Stahlmörser oder auf einem Stahlambos in kleinere Stückchen und zerreibt diese alsdann in einem Achatmörser.

Man erhitzt etwas des Pulvers in einem etwa 6 Centimeter langen, 3
5 Millimeter weiten, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen, anfangs mässig über der Weingeist- oder Gaslampe, später stark in der Löthrohrflamme. Die stattfindenden Erscheinungen lassen über die Natur des Körpers Manches mit Sicherheit schliessen, Anderes mit Wahrscheinlichkeit folgern. Diejenigen, auf welche man vornehmlich zu achten hat, fasse ich unter folgenden Ueberschriften zusammen, von denen bei einem und demselben Körper öfters mehrere zu beachten sind.

a. Der Körper bleibt unverändert: keine organischen Substanzen, 4
keine wasserhaltigen Salze, keine leicht schmelzbaren Stoffe, keine flüchtigen Körper.

b. Der Körper ändert, ohne in mässiger Hitze zu schmelzen, 5
seine Farbe. Aus Weiss in Gelb, beim Erkalten wieder weiss werdend, deutet auf Zinkoxyd, — aus Weiss in Gelbbraun, beim Erkalten schmutzig hellgelb werdend, deutet auf Zinnoxyd, — aus Weiss oder Röthlichgelb in Braunroth, beim Erkalten gelb bleibend, in Rothglühhitze schmelzbar, deutet auf Bleioxyd, — aus Weiss oder Blassgelb in Pomeranzengelb bis Rothbraun, erkaltet blassgelb, in starker Rothglühhitze schmelzend, deutet auf Wismuthoxyd, — aus Braunroth in Schwarz, beim Erkalten wieder braunroth, deutet auf Eisenoxyd, — aus Gelb in Dunkelorange, in starker Hitze schmelzbar, deutet auf neutrales chromsaures Kali etc.

c. Der Körper schmilzt ohne Ausstossung von Wasser- 6
dämpfen. Entwickelt sich bei starkem Erhitzen ein Gas (Sauerstoff) und verbrennt ein hineingeworfenes Kohlensplitterchen mit Heftigkeit, so werden dadurch salpetersaure oder chlorsaure Salze angedeutet.

d. Es entweicht Wasser, welches sich im kälteren Theile des 7
Röhrchens verdichtet, deutet α. auf Krystallwasser enthaltende Körper (in dem Falle schmelzen dieselben in der Regel leicht und werden nach dem Entweichen des Wassers wieder fest; manche schwellen, indem sie ihr Wasser abgeben, bedeutend auf, z. B. Borax, Alaun), oder β. auf zersetzbare Hydrate (die Körper schmelzen dann öfters nicht), oder γ. auf wasserfreie Salze, welche zwischen ihren Lamellen Wasser mechanisch eingeschlossen haben (die Körper decrepitiren alsdann), oder δ. auf Körper, denen Feuchtigkeit äusserlich anhaftet.

Die im Röhrchen verdichteten Wassertropfen untersuch auf ihre Reaction. Ist dieselbe alkalisch, so wird dadurch A ist sie sauer, eine flüchtige Säure (Schwefelsäure, schweflige Fluorwasserstoffsäure, Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure petersäure etc.) angezeigt.

e. Es entweichen Gase oder Dämpfe. Man beachtet, ob sie Farbe, Geruch, saure oder alkalische Reaction haben, ob sie b bar sind etc.

aa. Sauerstoff deutet auf Hyperoxyde, chlorsaure, salpeter etc. Salze. Ein glimmendes Spänchen entzündet sich Gasstrom.

bb. Schweflige Säure. Dieselbe entsteht öfters durch setzung von schwefelsauren Salzen; sie ist am Geruch der sauren Reaction erkennbar.

cc. Untersalpetersäure, aus der Zersetzung salpeter Salze, namentlich solcher mit schweren Metalloxyden. stammend, an der braunrothen Farbe der Dämpfe kenn

dd. Kohlensäure, deutet auf in der Hitze zersetzbare k saure Salze. Das Gas ist farb- und geruchlos, nicht b bar. Ein an einem Uhrglase haftender Tropfen Kalkw dem Gasstrom ausgesetzt, trübt sich.

ee. Kohlenoxydgas, deutet auf oxalsaure, auch auf ame saure Salze. Das Gas brennt blau. Bei oxalsauren S ist das Kohlenoxydgas mit Kohlensäure gemischt, d schwerer zu entzünden; bei ameisensauren Salzen tritt m liche Verkohlung ein. Erstere entwickeln, auf dem Uhr mit Braunstein, ein wenig Wasser und etwas concentri Schwefelsäure zusammengebracht, Kohlensäure, letztere m

ff. Cyan, deutet auf in der Hitze zersetzbare Cyanverbindun Das Gas ist an seinem Geruche und daran kenntlich, es mit carmoisinrother Flamme brennt.

gg. Schwefelwasserstoff, deutet auf wasserhaltige Schw verbindungen, am Geruche leicht erkennbar.

hh. Ammoniak, aus der Zersetzung von Ammonsalzen auch von Cyanverbindungen oder stickstoffhaltigen org schen Materien hervorgehend, in welch' letzteren Fa Bräunung oder Verkohlung eintritt, und mit dem Ammon entweder Cyan oder stinkende brenzliche Oele entweichen

f. Es bildet sich ein Sublimat, Anwesenheit flüchtiger Körp Folgende sind es, denen man häufiger begegnen wird.

aa. Schwefel. Aus Gemengen oder manchen Schwefelmetall entbunden. — Sublimirt in rothbraunen Tropfen, welche e kaltet fest und gelb oder gelbbraun werden.

bb. Ammonsalze bilden weisse Sublimate, entwickeln, mit etwas Soda und einem Tropfen Wasser auf dem Platinblech erwärmt, Ammoniak.

cc. Quecksilber und Verbindungen desselben. — Das metallische Quecksilber bildet Kügelchen, das Schwefelquecksilber ist schwarz, gerieben roth, das Quecksilberchlorid schmilzt, ehe es sich verflüchtigt, das Quecksilberchlorür sublimirt, ohne zuvor zu schmelzen, der Sublimat ist heiss von gelber Farbe, erkaltet weiss, — das rothe Quecksilberjodid giebt einen gelben Sublimat.

dd. Arsen und Verbindungen desselben. Das metallische Arsen bildet den bekannten Spiegel, die arsenige Säure glänzende Kryställchen, die Schwefelverbindungen des Arsens bilden heiss rothgelbe, erkaltet gelbe Sublimate.

ee. Antimonoxyd schmilzt zur gelben Flüssigkeit, bevor es sublimirt. Der Sublimat besteht aus glänzenden Nadeln.

ff. Benzoësäure und Bernsteinsäure, am Geruch der Dämpfe erkenntlich.

gg. Oxalsäurehydrat, weisser krystallinischer Sublimat, dicke Dämpfe im Röhrchen. Eine kleine Probe auf Platinblech mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bewirkt reichliche Gasentwickelung.

g. Es tritt Verkohlung ein: organische Substanzen. Es entwickeln 10
sich dann immer auch Gase, bei essigsauren Salzen Aceton, und Wasser, welches letztere sauer oder alkalisch reagirt. Braust der Rückstand mit Säuren übergossen, während der ursprüngliche Körper diese Erscheinung nicht zeigt, so deutet dies auf, an Alkalien oder alkalische Erden gebundene, organische Säuren.

3. Man bringt einen kleinen Theil des Körpers in ein Kohlengrübchen 11
und richtet die innere Löthrohrflamme darauf.

Da sich hierbei die Vorgänge grösstentheils wiederholen, welche man beim Erhitzen in der Glasröhre bereits wahrgenommen hat, so werden nur die dieser Behandlung eigenthümlichen hier aufgeführt. Entwickelt sich bei dem Anblasen auf der Kohle schweflige Säure, so wird dadurch in der Regel ein Schwefelmetall angezeigt.

Folgende Erscheinungen sind es, aus denen man einigermaassen sichere Schlüsse ziehen kann:

a. Der Körper schmilzt und zieht sich in die Kohle oder bil- 12
det eine Perle im Grübchen, ohne gleichzeitigen Beschlag: deutet vorzugsweise auf Salze der Alkalien.

b. Es bleibt ein unschmelzbarer, weisser Rückstand auf der 13
Kohle, entweder sogleich oder nach vorhergegangenem Schmelzen

im Krystallwasser; deutet besonders auf Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd (erscheint heiss gelb) und Kieselsäure. — Von diesen zeichnen sich Strontian, Kalk, Magnesia und Zinkoxyd durch ein sehr helles Leuchten in der Löthrohrflamme aus. Man bringt auf die geglühte weisse Masse ein Tröpfchen salpetersaure Kobaltlösung und erhitzt wieder stark. Schön blaue Färbung zeigt Thonerde, röthliche Magnesia, grüne Zinkoxyd. Bei Gegenwart von Kieselsäure entsteht auch eine schwach bläuliche Färbung, welche man nicht mit der von Thonerde herrührenden verwechseln darf.

c. Es bleibt ein Rückstand von anderer Farbe, es erfolgt 14
eine Metallreduction oder es bildet sich ein Beschlag. Man mengt etwas des Pulvers mit kohlensaurem Natron, erhitzt auf Kohle in der Reductionsflamme und beachtet sowohl den Rückstand im Grübchen als den Beschlag an der Kohle.

α. Man erhält nach gutem Blasen ein Metallkorn, ohne dass sich 15
die Kohle beschlägt: deutet auf Gold oder Kupfer. — Platin-, Eisen-, Kobalt- und Nickel-Oxyde werden zwar gleichfalls reducirt, liefern aber keine Metallkörner.

β. Es bildet sich zugleich mit einem Metallkorn oder auch ohne 16
ein solches ein Beschlag auf der Kohle.

aa. Ein *weisser*, entfernt von der Probe, sehr leicht zu verflüchtigen unter Verbreitung knoblauchartigen Geruchs: Arsen.

bb. Ein *weisser*, weniger entfernt von der Probe, lässt sich von einer Stelle zur anderen treiben: Antimon. Gewöhnlich bemerkt man gleichzeitig Metallkörner, welche, wenn man mit dem Blasen aufhört, noch lange weissen Rauch entwickeln und sich beim Erkalten mit Krystallen von Antimonoxyd umgeben; sie sind spröde.

cc. Ein in der Hitze *gelber*, erkaltet weisser, ziemlich nahe an der Probe, lässt sich schwer verflüchtigen: Zink.

dd. Ein in der Hitze *schwach gelber*, erkaltet weisser, sich unmittelbar um die Probe anlegender, der sich mit keiner Flamme verflüchtigen lässt: Zinn. Die gleichzeitig entstehenden Metallkügelchen sind blank, leicht schmelzbar, dehnbar.

ee. Ein in der Wärme *citrongelber*, erkaltet schwefelgelber, verlässt, mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle mit blauem Scheine: Blei. Gleichzeitig bemerkt man leicht schmelzbare, dehnbare Metallkügelchen.

ff. Ein in der Wärme *dunkel orangegelber*, erkaltet citrongelber, verlässt, mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle ohne blauen Schein: Wismuth. Die gleichzeitig entstehenden Metallkügelchen sind leicht schmelzbar, spröde.

gg. Ein rothbrauner, in dünnen Lagen orangegelber, ohne farbigen Schein sich verflüchtigend: Cadmium.

hh. Ein schwacher dunkelrother: Silber, bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Blei und Antimon ist der Beschlag carmoisinroth.

Hat eine Metallreduction stattgefunden, so schneide man die mit Wasser befeuchtete Probe aus, zerreibe sie in einer kleinen Achatreibschale und schlämme die Kohletheilchen mit Wasser ab. Man erhält dann Gold in gelben, Kupfer in kupferrothen, Silber in fast weissen, Zinn in grauweissen, Blei in weissgrauen Plättchen oder Streifen, Wismuth als röthlichgraues, Zink als bläulich-weisses, Antimon als graues Pulver. Sind Kupfer und Zinn oder Kupfer und Zink gleichzeitig vorhanden, so entstehen zuweilen gelbe Legirungen.

4. Man schmelzt eine kleine Probe mit einer Phosphorsalzperle zusammen und setzt eine Zeit lang der äusseren Löthrohrflamme aus. 17

a. Der Körper wird leicht und in grösserer Menge gelöst zu einer in der Hitze klaren Perle.

α. *Die heisse Perle ist gefärbt*: 18

blau, bei Kerzenlicht mehr violett: Kobalt;

grün, beim Erkalten blau, in der Reductionsflamme, nach der Abkühlung, roth: Kupfer;

grün, besonders schön beim Erkalten, in der Reductionsflamme unverändert: Chrom;

braunroth, beim Abkühlen hellgelb oder farblos, in der Reductionsflamme heiss roth, unter der Abkühlung gelb, dann grünlich: Eisen;

dunkelgelb bis röthlich, beim Abkühlen heller bis farblos, in der Reductionsflamme unverändert: Nickel;

gelbbraun, beim Erkalten hellgelb bis farblos, in der Reductionsflamme (vornehmlich nach Berührung mit etwas Zinn) fast farblos, beim Erkalten schwarzgrau: Wismuth;

hellgelblich bis opalfarben, kalt etwas trüb, in der Reductionsflamme weissgrau: Silber;

amethystroth, besonders nach dem Erkalten, in der äusseren Flamme beständig kochend, in der Reductionsflamme farblos, nicht ganz klar: Mangan.

β. *Die heisse Perle ist nicht gefärbt*: 19

sie bleibt beim Erkalten klar: Antimon, Thonerde, Zink, Cadmium, Blei, Kalk, Magnesia (die fünf letzteren liefern bei grösserem Zusatz emailweisse Perlen, die Bleioxydperle ist gesättigt gelblich);

sie wird, schon bei geringerem Zusatz, erkalte emailweiss: Baryt, Strontian.

b. Der Körper löst sich träge und nur in geringer Menge:
   α. die Perle ist farblos und bleibt auch bei der Abkühlung s. Das Ungelöste erscheint halbdurchsichtig; bei Zusatz von etw. Eisenoxyd nimmt das Glas die Farbe der Eisenperle an: Kieselsäure;
   β. die Perle ist farblos und bleibt so, auch nach Zusatz von etw. Eisenoxyd: Zinn.

c. Der Körper löst sich gar nicht und schwimmt (als Metall in der Perle: Gold, Platin.

5. Bei Mineralien stellt man eine Untersuchung auf Fluor an nach §. 147. 8.

Da ein zu untersuchender Körper aus den verschiedenartigsten Stoffen gemengt sein kann, so ist bei diesen Prüfungen die Aufstellung ganz scharf begrenzter Fälle nicht möglich, wenn sie zugleich allgemein sein sollen. Treten daher bei den Versuchen Erscheinungen ein, welche von der Vereinigung zweier oder mehrerer Fälle herrühren, so sind natürlicher Weise auch die zu ziehenden Schlüsse darnach einzurichten.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur Auflösung des zu untersuchenden Körpers nach §. 178 (32).

§. 175.

II. Der Körper ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung.

1. Man übergiesst und erhitzt eine Probe mit Wasser, dem man etwas Essigsäure zugesetzt hat. Entwickelt sich Wasserstoffgas, so deutet dies auf ein Leichtmetall (möglichenfalls auch auf reguliniscles Mangan).

2. Man erhitzt eine Probe im Kohlengrübchen mit der inneren Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Probe schmilzt, ob sich ein Beschlag bildet, ein Geruch entwickelt u. s. w.

Mit grösserer oder geringerer Sicherheit lassen sich hierbei folgende Metalle erkennen: Arsen am Knoblauchgeruch, — Quecksilber an seiner Leichtflüchtigkeit, — Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Silber an der Schmelzbarkeit unter Bildung von Beschlägen an der Kohle (vergl. 16), Kupfer an der Grünfärbung der äusseren Flamme. Nur wenn ein einzelnes reines oder fast reines Metall vorliegt, lassen sich noch weitere Schlüsse ziehen, so ist Gold schmelzbar ohne Beschlag. Platin, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt schmelzen, wenn sie rein sind, in der Löthrohrflamme nicht.

3. Man erhitzt eine Probe in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre vor dem Löthrohre.

a. Es bildet sich im kälteren Theile der Röhre kein Anflug: Abwesenheit des Quecksilbers.

b. Es bildet sich ein Anflug: Quecksilber, Cadmium oder Arsen. Der Anflug des ersteren, der aus lauter kleinen Kügelchen besteht, kann mit dem Cadmium- oder Arsen-Anflug nicht leicht verwechselt werden.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur Auflösung nach §. 179 (42).

§. 176.

B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit.

1. Man verdampft eine Probe in einem Platin-Schälchen oder in einem 25
kleinen Porzellantiegel und sieht, ob überhaupt etwas aufgelöst war und (nach §. 174) von welcher Natur der Rückstand ist.

2. Man prüft mit Lackmuspapieren. 26

a. Blaues wird geröthet. Diese Reaction kann sowohl von einer freien Säure oder einem sauren Salze, als auch von einem in Wasser löslichen Metallsalze herrühren. Um diese beiden Fälle zu unterscheiden, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und stellt ein nur mit der äussersten Spitze in verdünnte kohlensaure Natronlösung getauchtes Stäbchen hinein; bleibt die Flüssigkeit klar, oder löst sich ein entstandener Niederschlag beim Umrühren wieder auf, so ist das erstere, entsteht eine bleibende Trübung, das letztere, wenigstens im Durchschnitt, der Fall.

b. Geröthetes wird blau; deutet auf freies oder kohlensaures Alkali, 27
auf freie alkalische Erden, alkalische Schwefelverbindungen, wie auch auf eine Reihe von sonstigen Salzen, welche ein Alkali, auch wohl eine alkalische Erde, in Verbindung mit einer schwachen Säure enthalten.

3 Man prüft durch den Geruch, oder, im Falle man damit nicht zu 28
sicheren Resultaten gelangt, durch eine Destillation, ob das vorhandene einfache Lösungsmittel Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. ist. Findet man, dass dasselbe nicht Wasser ist, so verdampft man die Lösung zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande nach §. 174.

4. Im Falle die Lösung eine wässerige ist und saure Reaction 29
zeigt, verdünnt man ein Theilchen derselben mit viel Wasser. Wird sie dadurch milchig getrübt, so deutet diese Erscheinung auf Antimon, Wismuth (möglichenfalls auch auf Zinn) vergl. §. 120. 9. und §. 130. 4.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur eigent- 30
lichen Untersuchung. Ist eine Lösung eine wässerige und reagirt sie neutral, so kann sie nur in Wasser lösliche Substanzen enthalten, reagirt

sie dagegen sauer und zwar in Folge der Anwesenheit freier Säure, hat man bei der eigentlichen Untersuchung auch auf solche Körper Rücksicht zu nehmen, welche in Wasser nicht, wohl aber in Säuren lösbar sind. Diese Umstände berücksichtigend, geht man, wenn man berechtigt ist, nur eine Base und eine Säure vorauszusetzen, zu §. 180 beziehungsweise §. 183 über, ist man dagegen zu der genannten Annahme nicht berechtigt, so verfährt man nach §. 187. — Reagiren Flüssigkeiten alkalisch, so verfährt man, wenn man darin nur eine Base und eine Säure voraussetzen kann, nach §. 180, andernfalls nach §. 187.

II. Auflösung der Körper oder Eintheilung derselben nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln [1]).

§. 177.

Die Lösungsmittel, deren wir uns bedienen, um einfache Körper oder Verbindungen einzutheilen und Gemenge zu scheiden, sind Wasser und Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser); der Classen aber, in welche die Körper nach ihrem Verhalten zu denselben zerfallen, sind drei.

Erste Classe. In Wasser lösliche Körper.

Zweite Classe. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser hingegen lösliche Körper.

Dritte Classe. In Wasser, wie in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Da Metalllegirungen zweckmässiger auf eine etwas abweichende Art aufgelöst werden, soll für sie eine besondere Methode aufgestellt werden (§. 179).

Um die Auflösung vorzunehmen oder zu versuchen, verfährt man nun folgendermaassen:

A. Der Körper ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Metalllegirung.

§. 178.

1. Man übergiesst etwa 1 Grm. (16 Gran) des zu untersuchenden Körpers in Pulverform mit der zehn- bis zwölffachen Menge destillirten

[1]) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

Wassers in einem Kölbchen oder Proberöhrchen und erhitzt über einer Spiritus- oder Gaslampe zum Kochen.

a. Er löst sich ganz. In dem Falle ist er, unter Berücksichtigung des in der einleitenden Prüfung §. 176 (30) in Bezug auf Reaction Gesagten, in die erste Classe zu rechnen. Man verfährt mit der Lösung, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 180 oder nach §. 187. 33

b. Es bleibt auch nach längerem Kochen ein Rückstand. Man lässt absitzen und filtrirt die Flüssigkeit ab, wo möglich so, dass man das Ungelöste im Röhrchen behält. Dann verdampft man einige Tropfen des klaren Filtrats langsam auf blankem Platinblech. Bleibt kein Rückstand, so war die Substanz in Wasser unlöslich, man verfährt nach §. 178. 2 (35). Bleibt ein Rückstand, so ist die Verbindung wenigstens theilweise löslich. Man kocht nochmals mit Wasser aus und filtrirt zu der ersten Lösung. Mit dieser Flüssigkeit verfährt man sodann, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 180 oder §. 187. Den Rückstand aber wäscht man mit Wasser aus und verfährt damit nach §. 178. 2 (35). 34

2. Von dem so mit Wasser ausgekochten Rückstand übergiesst man eine Probe mit verdünnter Salzsäure. Löst er sich nicht, so erhitzt man zum Kochen, findet auch dadurch keine vollständige Auflösung statt, so giesst man die Flüssigkeit in ein anderes Röhrchen ab, kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und vereinigt, wenn dadurch die Auflösung bewirkt wird, diese mit der erst abgegossenen Flüssigkeit. 35

Die Erscheinungen, welche bei der Behandlung mit Salzsäure stattfinden können und wohl beachtet werden müssen, sind *α*. Aufbrausen, deutet auf Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff; *β*. Entwickelung von Chlor, weist auf Hyperoxyde, chromsaure Salze u. s. w. hin. *γ*. Entwickelung von Blausäuregeruch, deutet auf unlösliche Cyanmetalle. Da letztere zweckmässiger auf eine abweichende Art zerlegt werden, so ist ihnen ein eigener Abschnitt gewidmet (siehe §. 202).

a. Es erfolgt durch die Behandlung mit Salzsäure vollständige Lösung (oder es scheidet sich nur Schwefel [an Farbe und specifischem Gewicht zu erkennen und nach längerem Kochen durch Filtration leicht abzuscheiden], oder gallertartiges Kieselsäurehydrat aus): man verfährt, je nachdem man eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 183 oder nach §. 188, nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat. Der Körper gehört zur zweiten Classe. Der abfiltrirte Schwefel oder das abfiltrirte Kieselsäurehydrat wird, um deren Natur sicher festzustellen, nach §. 186 beziehungsweise nach §. 201 weiter geprüft. 36

b. Es bleibt ein anderweitiger Rückstand. In diesem Falle stellt 37
man das Röhrchen, in welchem sich die mit Salzsäure gekochte Probe befindet, einstweilen bei Seite und versucht eine andere Probe des in Wasser unlöslichen oder durch Wasser bereits erschöpften Körpers durch Kochen mit Salpetersäure und nachherigen Zusatz von Wasser zu lösen. Entwickelt sich bei der Einwirkung der Salpetersäure Stickoxyd oder salpetrige Säure, so wird dadurch ein eingetretener Oxydationsprocess angezeigt.

α. *Die Probe löst sich ganz, oder es bleibt nur ausgeschiedener Schwefel oder gallertartiges Kieselsäurehydrat ungelöst:* alsdann gehört 38
der Körper gleichfalls zur zweiten Classe, man wählt diese Lösung zur weiteren Untersuchung auf Basen nach §. 183, beziehungsweise §. 187. III. (109) und verfährt im Uebrigen wie in 2. a. (36).

β. *Es bleibt beim Kochen mit Salpetersäure ein anderweitiger Rückstand.* 39
In diesem Falle geht man zu 3 über.

3. Löste sich der in Wasser unlösliche Rückstand weder in Salzsäure 40
noch in Salpetersäure vollständig auf, so versucht man durch Königswasser eine totale Lösung desselben zu erzielen. Man mischt zu dem Ende den Inhalt des Röhrchens, in welchem man die Lösung mit Salpetersäure versucht hat, mit dem Inhalt dessen, in dem man die Lösung mit concentrirter Salzsäure versucht hat, erhitzt zum Sieden, giesst, wenn vollständige Lösung nicht erfolgte, die klare Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand mit concentrirtem Königswasser einige Zeit und fügt nun sowohl die erst abgegossene verdünntere Königswasserlösung, als auch die Lösung in verdünnter Salzsäure zu, welche man in §. 178. 2 (35) abgegossen hat. Nachdem man das Ganze nochmals zum Sieden erhitzt hat, beobachtet man, ob vollständige Lösung eingetreten ist, oder ob auch bei der Einwirkung des Königswassers ein darin unlöslicher Rückstand blieb. — Im letzteren Falle filtrirt man die Lösung, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Wasser [1]), ab, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus und verfährt mit dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate, je nachdem man in der Lösung eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 183 oder nach §. 188, — im ersteren Falle verfährt man auf dieselbe Weise mit der klaren Lösung [2]).

4. Hat kochendes Königswasser einen Rückstand gelassen, so verfährt 41
man mit demselben, nachdem er mit Wasser vollständig ausgewaschen

---

[1]) Trübung hierbei deutet auf Wismuth oder Antimon und ist durch Zusatz von Salzsäure zu beseitigen.

[2]) Scheiden sich aus der sauren Lösung beim Erkalten spiessige Kryställchen aus, so sind diese in der Regel Chlorblei. Es ist dann oft zweckmässig, die Lösung von den Krystallen abzugiessen und jene wie diese für sich zu untersuchen.

worden ist, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 186 oder nach §. 201.

3. Der Körper ist ein Metall oder eine Metalllegirung.

§. 179.

Regulinische Metalle theilt man am besten nach ihrem Verhalten 42
zu Salpetersäure in folgender Weise ein:

I. Metalle, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden: Gold, Platin.

II. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt werden, deren Oxyde sich aber weder im Säureüberschuss noch in Wasser lösen: Antimon, Zinn.

III. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt und in salpetersaure Salze übergeführt werden, die sich in der überschüssigen Säure oder in Wasser auflösen: alle übrigen.

Demzufolge übergiesst man ein Theilchen des Körpers mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht und erhitzt.

1. Es erfolgt vollständige Lösung oder es lässt sich eine 43
solche durch Zusatz von Wasser bewirken: zeigt die Abwesenheit von Platin [1]), Gold, Antimon [2]) und Zinn. Man verfährt, je nachdem man nur ein oder aber mehrere Metalle voraussetzen muss, nach §. 183 oder §. 187. III. (109).

2. Es bleibt ein Rückstand:

a. *ein metallischer.* Man filtrirt ab und verfährt mit der Lösung, nach- 44
dem man geprüft hat, ob überhaupt etwas aufgelöst worden, nach §. 187. III.; den Rückstand aber befreit man durch Abspülen von allen gelösten Metallen, löst in Königswasser und prüft die Lösung nach §. 127 auf Gold und Platin.

b. *ein weisser, pulveriger*: deutet auf Antimon und Zinn. Man filtrirt 45
ab, prüft, ob etwas aufgelöst worden sei, und verfährt mit dem Filtrat nach §. 187. III., — den Rückstand aber prüft man, nachdem er vollständig ausgewaschen worden ist, nach §. 133. 6 auf Antimonoxyd und Zinnoxyd.

---

[1]) Legirungen von Silber und Platin mit geringem Platingehalte lösen sich in Salpetersäure.

[2]) Sehr kleine Spuren von Antimon jedoch gehen oft vollständig in die Lösung über.

III. Eigentliche Untersuchung.

Einfache Verbindungen [1]).

A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base [2]).

§. 180.

1. Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung etwas [illegible] säure.

   a. Es entsteht kein Niederschlag: deutet mit Bestimmthei[illegible] die Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls, mit W[illegible] scheinlichkeit auf die des Bleies. Man geht zu §. 180. 2 (50)

   b. Es entsteht ein Niederschlag. Man theilt die Flüssigke[illegible] der er suspendirt ist, in zwei Theile und setzt zum einen A[illegible] im Ueberschuss.

      α. *Der Niederschlag verschwindet, die Flüssigkeit wird klar.* E[illegible] alsdann Chlorsilber gewesen und zeigt die Gegenwart des [illegible] bers an. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche [illegible] sung mit chromsaurem Kali und mit Schwefelwasserstoff (s. §. 114. 4 und 138. b. 6).

      β. *Der Niederschlag wird schwarz.* Er war alsdann Quecksil[illegible] chlorür, welches durch das Ammon in Quecksilberamich[illegible] verwandelt worden ist. Man erkennt daraus die Anwesenheit [illegible] Quecksilberoxyduls. Zur Ueberzeugung prüft man die [illegible] sprüngliche Lösung mit Zinnchlorür und mit metallischem Ku[illegible] (siehe §. 115).

      [illegible] *Der Niederschlag bleibt unverändert.* Er ist alsdann Chlorb[illegible] welches von Ammon nicht gelöst wird. Man erkennt dar[illegible] die Gegenwart des Bleies. Man überzeugt sich von sei[illegible]

[illegible] Namen wähle ich der Kürze halber hier und in der Folge für s[illegible] welchen nur eine Basis und eine Säure, oder ein Metall [illegible] ausgesetzt wird. Der vorliegende Abschnitt hat vorzugsweise [illegible] in der Analyse zu erleichtern, indem es zweckmässig ist, [illegible] zusammengesetzter Körper die Analyse einfacher Verbindungen vor[illegible] — Bei gültigen Analysen kann man von diesem Abschnitte [illegible] Gebrauch machen, da es kein äusserliches Merkmal giebt, wel[illegible] Körper nur eine Base oder Säure oder ob er mehrere enth[illegible] Gange ist zugleich auf die Arsenik säuren und auf Kieselsä[illegible] da ihre Ausmittelung im Wege liegt.

Anwesenheit erstens dadurch, dass man die zweite Hälfte der Flüssigkeit, in welcher der durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag suspendirt ist, mit vielem Wasser verdünnt und erhitzt. Der Niederschlag muss sich auflösen, wenn er wirklich Chlorblei ist; zweitens durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur ursprünglichen Lösung (§. 116. 8).

Zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis dieselbe auch nach dem Umschütteln deutlich darnach riecht, erhitzt, fügt nochmals etwas Schwefelwasserstoffwasser zu und lässt kurze Zeit stehen [1]). 50

a. Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu §. 180. 3 (56) über, denn Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Quecksilberoxyd, Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsenik und Eisenoxyd sind nicht zugegen.

b. Man erhält einen Niederschlag.

α. Derselbe ist weiss. Er rührt alsdann von ausgeschiedenem Schwefel her und deutet auf Eisenoxyd (§. 110. 3). Man muss sich jedoch, da die Abscheidung des Schwefels auch von anderen Substanzen bewirkt worden sein könnte, von der Gegenwart des Eisenoxyds jedenfalls durch Ammon und durch Ferrocyankalium in der ursprünglichen Lösung überzeugen (§. 110. 5 u. 6). 51

β. Der Niederschlag ist gelb. Er kann alsdann Schwefelcadmium, Schwefelarsenik und Zinnsulfid sein und deutet demnach entweder auf Cadmium, auf Arsenik oder Zinnoxyd hin. Zur Unterscheidung dieser Fälle setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelammonium zu und erwärmt. 52

aa. *Er verschwindet nicht*: Cadmium, denn das Schwefelcadmium ist in Ammon und Schwefelammonium unlöslich. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 121. 8).

bb. *Er verschwindet*: Zinnoxyd oder Arsenik. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon.

αα. *Es entsteht ein weisser Niederschlag*: Zinnoxyd. Ueberzeugung durch Reduction dieses Niederschlages mit Cyankalium und Soda vor dem Löthrohre (§. 129. 8).

ββ. *Es entsteht kein Niederschlag*: Arsenik. Vergewisserung durch Darstellung eines Metallspiegels aus der ursprünglichen Substanz oder dem Schwefelarsenniederschlage mit Cyankalium und Soda oder auf eine sonstige Art, und fer-

---

[1]) Entsteht bei Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sogleich ein Niederschlag, so ist Erwärmung etc. nicht erforderlich, bleibt aber die Flüssigkeit klar oder trübt sie sich nur ein wenig, so muss obiges Verfahren streng eingehalten werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, Arsensäure und Zinnoxyd zu übersehen.

ner durch Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Soda in der inneren Löthrohrflamme (§. 131. 12 u. 13). Enthielt die Lösung arsenige Säure, so entstand der gelbe Niederschlag durch Schwefelwasserstoff sogleich, enthielt sie Arsensäure, so entstand er erst nach dem Erwärmen oder nach längerem Stehen. Wegen weiterer Unterscheidung vergleiche §. 133.

γ. Der Niederschlag ist orangefarben. Er ist alsdann Antimonsulfür und deutet Antimonoxyd an. Man überzeugt sich durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zink im Platinschälchen (§. 130. 8). 53

δ. Der Niederschlag ist dunkelbraun. Er ist alsdann Zinnsulfür und deutet Zinnoxydul an. Zur Ueberzeugung prüft man ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Quecksilberchloridlösung (§. 128. 8). 54

ε. Der Niederschlag ist braunschwarz oder schwarz. Er kann alsdann Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelgold, Schwefelplatin und Quecksilbersulfid sein. Man macht zur Unterscheidung dieser Fälle folgende Versuche mit der ursprünglichen Lösung. 55

aa. Zu einem Theilchen setzt man verdünnte Schwefelsäure. Weisser Niederschlag: Blei. Ueberzeugung durch chromsaures Kali (§. 116).

bb. Zu einem Theilchen setzt man Natronlauge. Gelber Niederschlag: Quecksilberoxyd. Ueberzeugung mit Zinnchlorür und metallischem Kupfer (§. 118).

Die Anwesenheit des Quecksilberoxyds giebt sich in der Regel schon dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag, welcher durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entsteht, nicht gleich von Anfang schwarz erscheint, sondern erst bei Zusatz von überschüssigem Fällungsmittel durch Weiss, Gelb und Orange in diese Farbe übergeht (§. 118. 3).

cc. Zu einem Theilchen setzt man Ammon im Ueberschuss. Bläulicher Niederschlag, sich im Ammonüberschuss mit lasurblauer Farbe lösend, oder auch nur klare lasurblaue Flüssigkeit: Kupfer. Ueberzeugung mit Ferrocyankalium (§. 119).

dd. Ist durch Ammon ein weisser, im Ammonüberschuss unlöslicher Niederschlag entstanden, so filtrirt man ihn ab, löst ihn nach dem Auswaschen auf einem Uhrglase in 1 bis 2 Tropfen Salzsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Wasser und fügt dann mehr Wasser zu. Entsteht eine milchige Trübung, so rührt sie von basischem Chlorwismuth her und lässt also Wismuth erkennen. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 120).

ee. Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man

Eisenvitriollösung. Entsteht ein feiner, schwarzer Niederschlag von regulinischem Gold, so ist dieses Metall zugegen. Ueberzeugung durch Behandeln dieses Niederschlages vor dem Löthrohre oder durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zinnchlorür (§. 125).

ff. Zu einem Theilchen der Lösung setzt man Chlorkalium und Weingeist. Entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Platin zugegen. Ueberzeugung durch Glühen dieses Niederschlages (§. 126).

Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Salmiak [1]), 56
sodann Ammon bis zur alkalischen Reaction, endlich, gleichgültig ob durch Ammon ein Niederschlag entstand oder nicht, ein wenig Schwefelammonium und erwärmt, wenn in der Kälte noch kein Niederschlag entstanden ist.

Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu §. 180. 4 (62) über, denn Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Chrom, Thonerde und Kieselsäure sind nicht vorhanden.

Es entsteht ein Niederschlag.

α. *Er ist schwarz*: Eisenoxydul, Nickel oder Kobalt. Man versetzt 57
ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Kali- oder Natronlauge.

aa. Man erhält einen schmutzig grünlich-weissen Niederschlag, der an der Luft sehr bald rothbraun wird, Eisenoxydul. Man überzeugt sich durch Ferridcyankalium (§. 109).

bb. Man erhält einen hellgrünlichen Niederschlag, der seine Farbe nicht ändert, Nickel. Ueberzeugung durch Ammon und Zusatz von Kali oder Natron (§. 107).

cc. Man erhält einen himmelblauen, beim Kochen hellroth oder auch missfarbig und dunkel werdenden Niederschlag, Kobalt. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 108).

β. *Er ist nicht schwarz.* 58

aa. Ist er deutlich fleischroth, so ist er Schwefelmangan und deutet Manganoxydul an. Man überzeugt sich durch Zusatz von Natron zur ursprünglichen Lösung oder durch das Löthrohr (§. 106).

bb Ist er bläulich-grün, so ist er Chromoxydhydrat und deutet also auf Chromoxyd. Man überzeugt sich, indem man die ursprüngliche Lösung mit Natron prüft und vor dem Löthrohre (§. 101).

cc. Ist er weiss, so kann er Thonerdehydrat, Kieselsäurehydrat 59
oder Schwefelzink sein, also entweder Thonerde oder Zink-

[1]) Der Zusatz des Salmiaks hat den Zweck, die Fällung etwa anwesender Mag- durch Ammon zu verhindern.

oxyd oder Kieselsäure anzeigen, welche letztere dann in der Regel in Form eines kieselsauren Alkalis in der ursprünglichen Lösung enthalten ist. — Man setzt zur weiteren Unterscheidung zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung vorsichtig Natronlauge, erwartet, ob dadurch ein Niederschlag entsteht, und fügt sodann mehr Natronlauge zu, bis sich derselbe wieder gelöst hat.

αα. Entstand durch Natronlauge kein Niederschlag, so hat man 60
Grund, auf Kieselsäure zu prüfen. Man verdampft alsdann eine Probe der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf (§. 150. 2), wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt. Das in Lösung übergehende Alkali bestimmt man sodann nach §. 180. 6. b (66).

ββ. Entstand durch Natronlauge ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss wieder löst, so fügt man zu einer Probe dieser alkalischen Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Weisser Niederschlag: Zink. Ueberzeugung durch Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 105). Entstand durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, so fügt man zum Reste der alkalischen Flüssigkeit Chlorammonium und erhitzt. Weisser Niederschlag: Thonerde. Ueberzeugung durch Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 100).

Bemerkung zu §. 180. 3. b. β (58).

Da sehr geringe Verunreinigungen die Farben der sub §. 180. 3. b. β. (58) betrachteten Niederschläge undeutlich machen können, so ist, im Falle dieses stattzufinden scheint, zur Entdeckung des Mangans, Chroms, Zinks, der Thonerde und der Kieselsäure folgender Weg einzuschlagen.

Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Natronlauge erst in geringer Menge, dann im Ueberschusse.

aa. *Es entsteht kein Niederschlag*, deutet auf Kieselsäure. Man 61
verfährt nach §. 180. 3. b. β. αα (60).

bb. *Es entsteht ein weisslicher Niederschlag*, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst und an der Luft bald braunschwarz wird: Mangan. Man überzeugt sich durch das Löthrohr (§. 106).

cc. *Es entsteht ein Niederschlag*, der sich im Ueberschuss des Natrons löst: Chromoxyd, Thonerde, Zinkoxyd.

αα. Man setzt zu einer Probe der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoffwasser. Weisser Niederschlag: Zink.

ββ. Im Falle die ursprüngliche oder die alkalische Lösung

grün erscheint, und im Falle der durch Natron erzeugte, im Ueberschuss sich wieder lösende Niederschlag bläulich war, ist Chromoxyd zugegen. Ueberzeugung durch Kochen der alkalischen Lösung und durch das Löthrohr (§. 101).

γγ. Man setzt der alkalischen Lösung Chlorammonium zu. Weisser Niederschlag: Thonerde. Ueberzeugung wie oben (60).

n fügt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Chloram- 62
nium und kohlensaures Ammon, dem etwas Aetzammon zugesetzt und erwärmt gelinde.

s entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Baryt, strontian und Kalk. Man geht zu §. 180. 5 (64) über.

Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Baryt, Stron- 63
ian oder Kalk.

Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen Lösung Gypssolution in ziemlicher Menge.

α. *Es entsteht auch nach* 5 *bis* 10 *Minuten keine Trübung*: Kalk. Ueberzeugung durch oxalsaures Ammon (§. 96).

β. *Es entsteht von Anfang keine Trübung, wohl aber nach einiger Zeit*: Strontian. Man überzeugt sich durch die Alkoholflamme (§. 95).

γ. *Es entsteht sogleich ein Niederschlag*: Baryt. Man überzeugt sich mit Kieselfluorwasserstoffsäure (§. 94).

Zu der Probe von 4, in welcher man durch kohlensaures Ammon 64
nach Salmiakzusatz keinen Niederschlag erhalten hat, setzt man phosphorsaures Natron, fügt noch etwas Ammon zu und reibt die Gefässwände mit einem Glasstabe.

. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Magnesia. Man geht zu §. 180. 6 (65) über.

). Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag: Magnesia.

Man verdampft einen Tropfen der ursprünglichen Lösung auf ganz 65
blankem Platinblech möglichst langsam und glüht zuletzt gelinde.

a. Es bleibt kein fixer Rückstand. Man prüft alsdann auf Ammon, indem man zur ursprünglichen Lösung Kalkhydrat setzt und den Geruch, die Nebel mit Essigsäure und die Reaction des entweichenden Gases prüft (§. 90).

b. Es bleibt ein fixer Rückstand, Kali oder Natron. Man setzt 66
zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung (welche, sofern sie verdünnt sein sollte, erst durch Abdampfen stark zu concentriren ist) Platinchlorid und schüttelt etwas um.

α. *Kein Niederschlag, auch nicht nach* 10 *bis* 15 *Minuten*: Natron.

Ueberzeugung durch die Löthrohr- und Weingeistflamme oder durch antimonsaures Kali (§. 89).

β. *Gelber krystallinischer Niederschlag*: Kali. Ueberzeugung durch Weinsteinsäure, durch die Löthrohr- und Weingeistflamme (§. 88).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

I. Einer anorganischen.

§. 181.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden (vergl. Anhang IV.), und nimmt bei der folgenden Prüfung hierauf, wie auch auf die Resultate der vorläufigen Prüfung Rücksicht.

1. Die arsenige und die Arsensäure erkennt man schon beim 67
Aufsuchen der Basen; man unterscheidet sie durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd, oder zu Kali und Kupfervitriol etc. (siehe §. 133).

2. Auf die Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure und Chrom- 68
säure wird man ebenfalls schon bei dem Aufsuchen der Base nach dem vorgeschriebenen Gange hingewiesen. Die beiden ersten geben sich durch Aufbrausen beim Zusatz von Salzsäure zu erkennen; man unterscheidet dieselben durch den Geruch und überzeugt sich nöthigenfalls von der Anwesenheit der Kohlensäure durch Kalkwasser (siehe §. 149), von der des Schwefelwasserstoffs durch Bleizuckerlösung (§. 156). Auf die Chromsäure wird man in allen Fällen durch die gelbe oder rothe Farbe der Lösung, sowie durch den Farbenwechsel derselben und die Schwefelabscheidung beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers hingewiesen. Man überzeugt sich von ihrer Anwesenheit durch Blei- und Silbersolution (§. 138).

3. Man macht eine Probe mit Salzsäure, oder — wenn Silberoxyd oder 69
Quecksilberoxydul gefunden wurde — mit Salpetersäure sauer und fügt etwas Chlorbaryum zu.
   a. Die Flüssigkeit bleibt klar: Abwesenheit der Schwefelsäure. Man geht zu 4 (70) über.
   b. Man erhält einen weissen feinpulverigen Niederschlag: Schwefelsäure. Derselbe muss ungelöst bleiben, auch wenn man noch etwas mehr Salzsäure oder Salpetersäure zufügt.

4. Man setzt zu einer neuen Probe, nachdem sie bei saurer Reaction 70

n neutral oder schwach alkalisch gemacht worden ist, Gyps-

tsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Phosphor-
Kieselsäure, Oxalsäure und des Fluors. Man geht zu 5
ber.

tsteht ein Niederschlag. Man setzt Essigsäure im Ueber- 71
zu.

r löst sich leicht auf: Phosphorsäure oder Kieselsäure.
Man verdampft eine Probe der ursprünglichen Lösung nach
em Ansäuren mit Salzsäure zur Trockne und behandelt den
Rückstand mit etwas Salzsäure und Wasser. Bleibt ein un-
löslicher Rückstand, so ist derselbe Kieselsäure. Bleibt
keiner, so versetzt man eine Probe der ursprünglichen Lösung
mit Salmiak, schwefelsaurer Magnesia und Ammon. Ein
krystallinischer Niederschlag lässt die Phosphorsäure er-
kennen (§. 143).

Er löst sich schwer oder nicht auf: Oxalsäure oder Fluor. Der 72
oxalsaure Kalk ist pulverig, das Fluorcalcium flockig gelatinös.
Man überzeugt sich von der Anwesenheit der Oxalsäure durch Be-
handlung der ursprünglichen Substanz mit Braunstein und Schwe-
felsäure (§. 146), von der des Fluors durch Glasätzung (§. 147).

macht eine neue Probe mit Salpetersäure sauer und setzt alsdann 73
etersaure Silberoxydlösung zu.

Die Flüssigkeit bleibt klar: sichere Abwesenheit von Chlor,
Brom, Jod, Ferro- und Ferridcyan, wahrscheinliche von Cyan (in ein-
fachen Cyanmetallen).

(Von den löslichen Cyanmetallen wird nämlich das Quecksilber-
cyanid durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; ob man auf
dieses Rücksicht zu nehmen hat, ersieht man aus der gefundenen
Base; wie man in demselben das Cyan nachweist, siehe §. 155. 8.)

Man geht zu §. 181. 6 (76) über.

Es entsteht ein Niederschlag.

α. *Ein orangefarbener*: Ferridcyan. Ueberzeugung mit Eisenvitriol 74
(§. 155. Anhang).

β. *Ein weisser oder gelblich-weisser.* Man behandelt den Niederschlag,
wenn die Basis ein Alkali oder eine alkalische Erde war, un-
mittelbar, wenn sie dagegen eine Erde oder das Oxyd eines
Schwermetalles gewesen, nach dem Abfiltriren und Auswaschen,
mit überschüssigem Ammon.

αα. Er löst sich nicht: Jod oder Ferrocyan. Im ersteren Falle
ist der Niederschlag blassgelb, im zweiten weiss, gelatinös.
Man überzeugt sich von der Anwesenheit des Jods durch
Stärkemehl und Untersalpetersäure (§. 154), von der des
Ferrocyans durch Eisenchlorid (§. 155. Anhang).

ββ. Er löst sich: Chlor, Brom oder Cyan. War Cyan zu- 75
gegen, so riecht die ursprüngliche Substanz nach Blausäure, und der Silberniederschlag löst sich etwas schwieriger in Ammon. Ueberzeugung durch Zusatz von Eisenvitriol, Natronlauge und dann von Salzsäure zur ursprünglichen Lösung (§. 155). — War Brom zugegen, so färbt sich die ursprüngliche Lösung mit Chlorwasser gelb, bei kleinen Mengen nimmt man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu Hülfe (§. 153). — War Brom und Cyan nicht zugegen, so rührt der Silberniederschlag von Chlor her.

6. Man setzt zu einer kleinen Probe der wässerigen Lösung vorsichtig 76
Salzsäure, bis eben deutlich sauer, taucht ein Streifchen Curcumapapier ein und trocknet dasselbe. Erscheint die eingetauchte Hälfte braunroth, so ist Borsäure zugegen. Ueberzeugung durch Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist und Entzünden des letzteren (§. 145).

7. Auf Salpetersäure und Chlorsäure wird man in der Regel schon bei 77
der vorläufigen Prüfung hingeführt (§. 174. 2. c. (6). Man überzeugt sich von der Anwesenheit der ersteren mit Schwefelsäure und Eisenvitriol (§. 159), von der der letzteren durch Prüfung des festen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure (§. 160).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 182.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden (vergl. Anhang IV.) und nimmt bei der folgenden Prüfung hierauf, wie auch auf das Resultat der vorläufigen Prüfung Rücksicht.

Der folgende Gang setzt voraus, dass die organische Säure frei, oder an ein Alkali oder eine alkalische Erde gebunden vorhanden sei. Ist daher die Basis eine andere, so muss sie zuvor abgeschieden werden. Gehört sie der Gruppe V. oder VI. an, so geschieht dies durch Schwefelwasserstoff, gehört sie zur Gruppe IV. durch Schwefelammonium. Nachdem die Schwefelmetalle abfiltrirt, und überschüssiges Schwefelammonium durch Ansäuern mit Salzsäure, Erwärmen und Abfiltriren des Schwefels beseitigt ist, geht man zum folgenden Gange (78) über. — Ist die Basis Thonerde oder Chromoxyd, so versuche man zunächst eine Ausfällung derselben durch Kochen mit kohlensaurem Natron; gelingt diese nicht, wie dies der Fall sein wird, wenn die Säure eine nicht flüchtige ist, so

man diese mit neutralem essigsauren Bleioxyd, wasche den Nieder-
ag aus, vertheile ihn in Wasser, leite Schwefelwasserstoff ein, filtrire
Schwefelblei ab und verfahre mit dem Filtrat nach dem folgenden
ge. — Thonerde lässt sich aus ihren Verbindungen mit nicht flüchti-
organischen Säuren auch durch Wasserglaslösung als kieselsaure
nerde ausfällen.

Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung Ammon bis 78
zur schwach alkalischen Reaction, dann Chlorcalcium. Im Falle die
Lösung neutral oder nur schwach sauer war, fügt man vor dem Zu-
satze des Chlorcalciums Chlorammonium zu.

Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach dem Umschütteln und nach Verlauf einiger Minuten: Abwesenheit der Oxalsäure und Weinsteinsäure. Man geht zu §. 182. 2 (80) über.

Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt zu einer neuen Probe 79
Kalkwasser im Ueberschuss und fügt alsdann zu dem entstandenen Niederschlage Salmiaklösung.

α. *Der Niederschlag verschwindet*: Weinsteinsäure. Ueberzeugung durch essigsaures Kali, oder durch das Verhalten des durch Chlorcalcium entstandenen, ausgewaschenen Niederschlages zu Aetznatron oder zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd (§. 162).

β. *Der Niederschlag verschwindet nicht*: Oxalsäure. Ueberzeugung durch concentrirte Schwefelsäure (§. 146).

Die Flüssigkeit von 1. a erhitzt man zum Kochen, erhält sie darin 80
eine Zeit lang und setzt der kochenden Flüssigkeit noch etwas Ammon zu.

a. Sie bleibt klar: keine Citronensäure. Man geht zu §. 182. 3 (81) über.

b. Sie trübt sich und setzt einen Niederschlag ab: Citronensäure. Man überzeugt sich, indem man das Bleisalz der Säure darstellt und das Verhalten des ausgewaschenen zu Ammon (worin es leicht löslich sein muss) prüft (§. 163).

3. Die Flüssigkeit von 2. a vermischt man mit Alkohol. 81

a. Sie bleibt klar: keine Aepfelsäure. Man geht zu §. 182. 4 (82) über.

b. Sie wird gefällt: Aepfelsäure. Man überzeugt sich unter allen Umständen von ihrer Anwesenheit durch Darstellung des Bleisalzes und Prüfung seines Verhaltens zu Ammon (worin es schwer löslich sein muss) und beim Erhitzen (§. 164).

4. Man macht eine Probe der ursprünglichen Lösung, im Falle sie es 82
nicht schon ist, durch Ammon oder Salzsäure ganz neutral und setzt Eisenchloridlösung zu.

a. Es entsteht ein zimmtbrauner oder schmutziggelber volu-

minöser Niederschlag. Man wäscht denselben aus, erwärmt ihn mit Ammon, filtrirt, engt stark ein, theilt in zwei Theile und setzt zum einen etwas Salzsäure, zum anderen Alkohol und Chlorbaryum. Entsteht durch erstere ein Niederschlag, so ist Benzoësäure zugegen. Ein Niederschlag mit Chlorbaryum lässt Bernsteinsäure erkennen. Vergl. §. 167 und 168.

b. Es entsteht eine ziemlich intensive tiefrothe Färbung der 83
Flüssigkeit, und bei längerem Kochen scheidet sich ein hellrothbrauner Niederschlag ab: Essigsäure oder Ameisensäure.

Man erwärmt ein Theilchen des zu untersuchenden festen Salzes oder des durch Abdampfen der Flüssigkeit (wenn sie sauer ist, muss zuvor Natron bis zur Neutralität zugesetzt werden) erhaltenen Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol (§. 170). Geruch nach Essigäther giebt Essigsäure zu erkennen.

Von der Anwesenheit der Ameisensäure, auf welche man schliessen muss, wenn man keine Essigsäure gefunden hat, überzeugt man sich durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid (§. 171).

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper. Auffindung der Base [1]).

§. 183.

Einen Theil der Lösung in Salzsäure, Salpetersäure oder Königs- 84
wasser verdünnt man mit Wasser [2]) und verfährt sodann zur Prüfung auf Basen der fünften und sechsten Gruppe nach §. 180, indem man, im Falle die Auflösung eine salpetersaure ist, bei 1 (46), im Falle sie aber schon Salzsäure enthält, bei 2 (50) beginnt. Bei der Prüfung mit Schwefelammonium nach §. 180. 3 (56) erleidet der gewöhnliche Gang unter Umständen eine Ausnahme, indem dabei Folgendes wohl zu beachten ist: Hat man einen in Wasser löslichen Körper und man bekommt bei Zusatz von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium einen weissen

[1]) Bei diesem Gange ist zugleich auf einige Salze der alkalischen Erden Rücksicht genommen, da man geradezu auf dieselben hingeführt wird.

[2]) Entsteht beim Zusatz des Wassers eine weisse Trübung oder Fällung, so deutet dieselbe auf Antimon oder Wismuth. Vergl. §. 176. 4 (29). Man erwärmt mit Salzsäure, bis die Lösung wieder klar geworden, und geht alsdann zu §. 180. 2 (50) über.

Niederschlag, so kann dieser nur Schwefelzink, Thonerde- oder Kieselsäure-Hydrat sein, wie wir oben §. 180. 3. b. β. cc (59) gesehen haben. Anders verhält es sich, wenn der Körper in Wasser nicht löslich war, von Salzsäure aber aufgenommen wurde. Es kann nämlich alsdann ein solcher, durch Ammon bei Gegenwart von Salmiak hervorgebrachter, weisser Niederschlag auch von phosphorsauren, borsauren, oxalsauren, kieselsauren alkalischen Erden oder von Fluorverbindungen ihrer Metalle herrühren, da diese alle in Wasser unlöslich, in Salzsäure aber löslich sind und sich somit beim Abstumpfen derselben (da sie auch in Salmiaksolution wenig löslich sind) ausscheiden. Bekommt man demnach bei Untersuchung einer sauren Lösung, unter den angeführten Umständen, bei Befolgung des Ganges nach §. 180, bei 3. b. β. cc (59) einen weissen Niederschlag, so verfährt man also:

1. Man erinnert sich, ob die vorläufige Prüfung auf Kieselsäure hat 85
schliessen lassen (§. 174. 4. b. α (20). Ist dies der Fall, so verdampft man eine Probe der salzsauren Lösung zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und fügt Wasser zu. Ist Kieselsäure vorhanden, so bleibt sie ungelöst. In der Lösung bestimmt man die Base nach §. 180. 3 (56), beziehungsweise 4 (62).

2. Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen salzsauren Lösung etwas 86
Weinsteinsäure, dann Ammon im Ueberschuss.

a. *Es entsteht kein bleibender Niederschlag*: Abwesenheit der oben weiter genannten alkalisch erdigen Salze. — Man versetzt eine neue Probe der ursprünglichen Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss und fügt zu der einen Hälfte der klaren Lösung Chlorammonium, zur anderen Schwefelwasserstoffwasser. Ein Niederschlag durch jenes zeigt Thonerde, durch dieses Zink an.

b. *Es entsteht ein bleibender Niederschlag*: Anwesenheit eines alkalisch erdigen Salzes.

α. Man bringt eine Probe der ursprünglichen Substanz auf einem 87
Uhrglase mit ein wenig Braunstein, einigen Tropfen Wasser und etwas concentrirter Schwefelsäure zusammen. Tritt alsbald Kohlensäureentwickelung ein, so ist das Salz ein oxalsaures. Die Basis findet man, indem man eine neue Probe glüht, den Rückstand in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung nach §. 180. 4 (62) prüft.

β. Auf Phosphorsäure und die damit verbundene alkalische Erde, 88
prüft man, indem man zu einer Probe der salzsauren Lösung Ammon setzt, bis ein Niederschlag entsteht, dann Essigsäure, bis er sich wieder gelöst hat, endlich essigsaures Natron und einen Tropfen Eisenchlorid. Entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, so ist Phosphorsäure zugegen. Man fügt jetzt etwas mehr Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit deutlich roth geworden, kocht, filtrirt siedend und erkennt in dem nun phosphor-

säurefreien Filtrate, nach Ausfällung etwa gelösten Eisen- Ammon, die mit der Phosphorsäure verbunden gewese- lische Erde nach §. 180. 4 (62).

γ. Auf Fluor prüft man, indem man ein Theilchen der ur- lichen Substanz oder des in der salzsauren Lösung durch A entstandenen Niederschlages mit Schwefelsäure erhitzt (: Nach Entfernung des Fluors untersucht man, welche alk Erde, jetzt an Schwefelsäure gebunden, im Rückstande ist (:

δ. Borsäure entdeckt man in der salzsauren Lösung mit cumapapier (§. 145), die damit verbundene Base, inden eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Wasser und s saurem Natron kocht, filtrirt, auswäscht, das entstande lensaure Salz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure lö die Lösung nach §. 184. 4 (62) untersucht.

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzs Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

I. Einer anorganischen.

§. 184.

1. Chlorsäure kann nicht zugegen sein, denn die chlorsauren S- sind sämmtlich in Wasser löslich; Salpetersäure, welche in F eines basischen Salzes vorhanden sein kann, muss sich bereits b- Glühen in der Glasröhre zu erkennen gegeben haben, ebenso Cy (§. 174. 2. e (8). Wegen der in Wasser unlöslichen Cyanmets siehe §. 202. — Auf Kieselsäure wurde man beim Prüfen mit Ph phorsalz aufmerksam. Man überzeugt sich durch Abdampfen der s- sauren Lösung zur Trockne und Behandeln des Rückstandes Salzsäure und Wasser.

2. Die arsenige und Arsensäure, die Kohlensäure, Hydr thionsäure und Chromsäure hat man schon bei der Prüfung a- Basen gefunden, und zwar wurde man auf die letztere durch die gel oder rothe Farbe der Verbindung, durch die Chlorentwickelung be- Kochen mit Salzsäure und durch die nachherige Auffindung von Chro- oxyd in der Lösung hingewiesen. Ueberzeugung durch Zusammen schmelzen mit kohlensaurem Natron (§. 138).

Man kocht eine Probe der Substanz mit Salpetersäure. 92

Entwickelt sich dabei Stickoxydgas und scheidet sich Schwefel ab, so wird dadurch die Anwesenheit eines Schwefelmetalls bestätigt.

Entwickeln sich violette Dämpfe, so ist die Verbindung ein Jodmetall.

Entwickeln sich rothbraune, chlorartig riechende Dämpfe, so ist sie ein Brommetall. In diesem Falle färben die Dämpfe Stärkemehl gelb (§. 153).

Zu einem Theilchen der salpetersauren Lösung, welche man, im Falle bei der Behandlung mit Salpetersäure ein darin unlöslicher Rückstand geblieben ist, zuvor filtrirt, setzt man, nach Verdünnung mit Wasser, salpetersaures Silberoxyd; weisser Niederschlag, nach dem Auswaschen in Ammon löslich, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzend: Chlor. 93

Man kocht eine Probe mit Salzsäure, filtrirt, wenn nöthig, und setzt, nach Verdünnung mit Wasser, Chlorbaryum zu; entsteht ein weisser, auch bei Zusatz von viel Wasser nicht verschwindender Niederschlag, so ist die Säure Schwefelsäure. 94

Auf Borsäure prüft man nach §. 145. 6. 95

War von allen bisher genannten Säuren keine zugegen, so hat man Grund auf die Gegenwart von Phosphorsäure, von Oxalsäure oder von Fluor, oder auch auf die Abwesenheit einer Säure zu schliessen. — Auf die Gegenwart von Oxalsäure wird man meistens schon bei der vorläufigen Prüfung aufmerksam (§. 174. 2. e (8). Da man die genannten Säuren bereits gefunden hat, wenn sie mit einer alkalischen Erde verbunden waren, §. 183. 2. b (87), so hat man jetzt nur nöthig, auf dieselben zu prüfen, wenn eine andere Base gefunden worden ist. Man schlägt zu dem Ende die Basis, wenn sie der Gruppe V. oder VI. angehört, mit Schwefelwasserstoff, wenn es eine der Gruppe IV. ist, mit Schwefelammonium nieder und filtrirt. Wurde mit Schwefelammonium ausgefällt, so fügt man zum Filtrate Salzsäure bis sauer, vertreibt im einen wie im anderen Falle den Schwefelwasserstoff durch Kochen und filtrirt wenn nöthig. — Von dieser Lösung prüft man alsdann eine Probe nach §. 181. 4 (70) auf Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluor. — War die Basis Thonerde oder Chromoxyd, so prüft man auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon (§. 143), auf Oxalsäure mit Braunstein und Schwefelsäure (§. 146), auf Fluor mit Schwefelsäure (§. 147).

zene Masse kocht man mit Wasser, filtrirt, sofern ein R... bleibt, und wäscht denselben aus. — Von dem Filtra... man alsdann eine Probe auf Schwefelsäure mit Chlorba... nachdem man mit Salzsäure angesäuert hat, und, fal... diese nicht findet, eine andere auf Kieselsäure durch ... dampfen der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit (§. 1...

War reine Kieselsäure zugegen, so muss sich d... kohlensaurem Natronkali geschmolzene Masse in Wasser ... gelöst haben, enthielt jene aber kieselsaure Salze beigemen... blieben deren Basen unlöslich zurück und können weiter ... sucht werden.

Wurde dagegen Schwefelsäure gefunden, so findet si... Filter die damit verbunden gewesene alkalische Erde als ... lensaures Salz. Man löst sie nach dem Auswaschen in ver... ter Salzsäure und prüft nach §. 180. 4. (62) auf Baryt, S... tian und Kalk.

Zusammengesetzte Verbindungen [1]).

In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche, aber in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Basen [2]).

§. 187 [3]).

handlung mit Salzsäure: Entdeckung des Silbers, Quecksilberoxyduls [Bleies].)

Der systematische Weg zur Auffindung der Basen ist im Wesent- 101
ıen der nämliche, sei es, dass sich die Körper in Wasser, sei es, dass sich nur in Säuren lösten. Wo in Folge der verschiedenen Natur r ursprünglichen Lösung Unterscheidung einzelner Wege nothwendig rd, soll dies deutlich angegeben werden.

I. Man hat eine rein wässerige Lösung.

Man versetzt den zur Aufsuchung der Basen bestimm- ın Theil mit etwas Salzsäure.

. Die Lösung reagirte vorher sauer oder war neutral. 102

a. Es entsteht kein Niederschlag: zeigt die Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man geht zu §. 188 über.

b. Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt tropfenweise mehr Salzsäure zu, bis die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, fügt alsdann noch 6 bis 8 Tropfen Salzsäure weiter hinzu, schüttelt um und filtrirt.

(Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag kann sein: Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei, ein basisches Antimonsalz,

---

[1]) Dieser Ausdruck wird hier und in der Folge für Verbindungen gebraucht, in ɾelchen sämmtliche häufiger vorkommende Basen, Säuren, Metalle und Metalloide orausgesetzt werden.

[2]) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte, mit welcher man sich or Allem bekannt machen muss. — Bei dem Gange ist zugleich auf die Säuren des Arsens und diejenigen Salze der alkalischen Erden Rücksicht genommen, welche sich n Salzsäure lösen und bei Neutralisation der Säure durch Ammon unverändert ausgeschieden werden.

[3]) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

basisches Chlorwismuth, möglicher Weise auch Benzoësäure. diesen kann man, wenn genau nach der angegebenen Weise fahren wurde, nur die drei ersten [etwa auch Benzoësäure, jedoch hier nicht berücksichtigt wird] auf dem Filter bei dem das basische Antimonsalz und das basische Chlorwismuth durch die überschüssig zugesetzte Salzsäure wieder gelöst wurden.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird zweimal mit tem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat sammt den Wassern nach §. 188 weiter untersucht.

(Entsteht bei der Vereinigung des ablaufenden Waschwassers dem sauren Filtrat eine Trübung [auf Antimon- oder Wismuth-Verbindungen hindeutend], so verfährt man nichtsdestoweniger ohne Abänderung des weitern Verfahrens nach §. 188.)

Mit dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage verfährt man folgender Weise:

α. Man übergiesst ihn auf dem Filter zum dritten Male und mit heissem Wasser und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure auf Blei. (Wenn man keinen Niederschlag bekommt, wird dadurch nur angezeigt, dass in dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage kein Blei ist, nicht aber, dass überhaupt keins vorhanden, da ja verdünnte Bleilösungen durch Salzsäure nicht gefällt werden.)

β. Man übergiesst den auf dem Filter befindlichen, zum dritten Male ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon. Wird er schwarz oder grau, so ist Quecksilberoxydul zugegen.

γ. Zu der bei β ablaufenden ammonhaltigen Flüssigkeit setzt man Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction. Entsteht ein weisser käsiger Niederschlag oder — bei geringen Mengen — Opalisiren der Flüssigkeit, so ist Silber zugegen. (Im Falle Blei im Niederschlage war, erscheint die ammonhaltige Lösung meist trübe von sich ausscheidendem basischen Bleisalz. Dies hat auf die Silberprüfung keinen Einfluss, da sich beim Zusatz der Salpetersäure das basische Bleisalz löst.)

2. Die wässerige Lösung reagirte alkalisch.

a. Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaction keine Gasentwickelung und kein Niederschlag, oder der entstandene löst sich beim Zusatz von mehr Säure wieder auf. Man geht zu §. 188 über.

b. Es entsteht durch den Zusatz der Salzsäure ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss derselben auch beim Kochen nicht löst.

α. *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit weder Schwefelwasserstoff noch Blausäure.* Man filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 188. 105

aa. Der Niederschlag ist weiss. Er kann alsdann ein in Wasser und Salzsäure unlösliches Blei- oder Silbersalz (Chlorblei, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber u. s. w.) sein. Man prüft ihn auf die Basen und Säuren der angeführten Verbindungen nach §. 201 mit Berücksichtigung dessen, dass sich etwa gefundenes Chlorblei oder Chlorsilber erst bei dem Verfahren selbst gebildet haben kann.

bb. Der Niederschlag ist gelb oder orange; so kann er Schwefelarsen, wenn er nicht lange oder nur mit verdünnter Salzsäure gekocht wurde, auch Schwefelantimon oder Zinnsulfid sein, welche aufgelöst waren in Ammon, Kali, Natron, phosphorsaurem Natron oder einer anderen alkalischen Flüssigkeit, mit Ausnahme alkalischer Schwefel- und Cyanmetalle. Man prüft den Niederschlag nach §. 190.

β. *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Schwefelwasserstoff, aber keine Blausäure* [1]). 106

aa. Der Niederschlag ist ein rein weisser von ausgeschiedenem Schwefel. Alsdann ist ein höher geschwefeltes alkalisches Schwefelmetall vorhanden. Man kocht, filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 192.

bb. Der Niederschlag ist gefärbt. In dem Falle kann man auf ein metallisches Schwefelsalz, d. h. auf die Verbindung einer alkalischen Sulfobase mit einer metallischen Sulfosäure schliessen. Der Niederschlag wird also Schwefelgold, Schwefelplatin, Schwefelzinn, Schwefelantimon oder Schwefelarsen sein. Er könnte jedoch auch aus Quecksilbersulfid, sowie aus Schwefelkupfer bestehen, oder solche enthalten (da ersteres in Schwefelkalium leicht, letzteres in Schwefelammonium ein wenig löslich ist). Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat nach §. 192, mit dem Niederschlage nach §. 189.

γ. *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Blausäure mit oder ohne Schwefelwasserstoff.* Alsdann ist ein alkalisches Cyanmetall und bei geichzeitiger Schwefelwasserstoffentwickelung auch ein alkalisches Schwefelmetall zugegen. In diesem Falle kann der Niederschlag ausser den in α und β genannten Verbindungen 107

---

[1]) Sollte der Geruch des sich unter den angegebenen Umständen entwickelnden Gases über die Abwesenheit oder Gegenwart der Blausäure im Zweifel lassen, so braucht man nur einem anderen Pröbchen der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Salzsäure etwas chromsaures Kali zuzufügen.

noch viele andere enthalten (z. B. Schwefelnickel, Cyannickel, Cyansilber u. s. w). Man kocht unter Zusatz von mehr Salzsäure, auch wohl von Salpetersäure, bis alle Blausäure verjagt ist, und verfährt mit der erhaltenen Lösung oder der von einem etwa gebliebenen Rückstande (welcher nach §. 201 zu untersuchen wäre) abfiltrirten Flüssigkeit nach §. 188.

c. Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure kein bleibender Niederschlag, aber eine Gasentwickelung. 10

α. *Das entweichende Gas riecht nach Schwefelwasserstoff*: dies deutet auf eine einfache alkalische Schwefelverbindung. Man verfährt wie vorher im Falle b. β. aa (106).

β. *Das entweichende Gas ist geruchlos*, so ist es Kohlensäure, die an ein Alkali gebunden war. Man geht zu §. 188 über.

γ. *Das entweichende Gas riecht nach Cyanwasserstoff* (gleichgültig ob ausserdem Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure sich entwickelt oder nicht): deutet auf ein alkalisches Cyanmetall. Man kocht, bis alle Blausäure verjagt ist, und geht zu §. 188 über.

II. Man hat eine salzsaure oder eine Königswasser-Lösung.

Man verfährt mit derselben nach §. 188.

III. Man hat eine salpetersaure Lösung.

Man verdünnt eine Probe mit Wasser, fügt, wenn hierdurch Trübung oder Niederschlag entstehen sollte (auf Wismuth deutend) Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann Salzsäure. 10

1. Es entsteht hierdurch kein Niederschlag: Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 188.
2. Es entsteht hierdurch ein Niederschlag. Man verfährt mit einem grösseren Theile der salpetersauren Lösung wie mit der Probe, filtrirt den nach §. 187. I. 1. b (103) zu untersuchenden Niederschlag ab und untersucht das Filtrat nach §. 188.

§. 188 [1]).

(Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Fällung der Metalloxyde der Gruppen V. 2. Abth. u. VI.)

Zu einem *kleinen Theile* der sauren, klaren Lösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis der Geruch nach dem Umschütteln deutlich hervortritt, und erwämt gelinde.

---

[1]) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

1. **Es entsteht kein Niederschlag**, auch nicht nach einiger Zeit. 110
Man geht zu §. 192 über, denn Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Antimon, Zinn und Arsenik [1]) sind nicht zugegen [2]); ausserdem wird auch die Abwesenheit des Eisenoxyds und der Chromsäure dadurch angedeutet.

2. **Es entsteht ein Niederschlag.**

a. *Er ist rein weiss*, dünn, feinpulverig und verschwindet nicht durch 111
Zusatz von Salzsäure. Es ist ausgeschiedener Schwefel. Er lässt Eisenoxyd vermuthen [3]). Alle übrigen in §. 188. 1 (110) genannten Metalle können nicht zugegen sein. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 192.

b. *Er ist gefärbt.*

Man setzt alsdann zum grösseren Theile der sauren oder angesäuer- 112
ten Lösung, am besten in einem kleinen Kolben, Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss, das heisst, bis die Lösung deutlich darnach riecht, und der Niederschlag sich durch weiteren Zusatz nicht vermehrt, erhitzt gelinde, schüttelt einige Zeit sehr stark, filtrirt ab, bewahrt das Filtrat (welches die vorhandenen Oxyde der Gruppen I. bis IV. enthält) zur weiteren Untersuchung nach §. 192 auf, den Niederschlag aber (der die Schwefelverbindungen der vorhandenen Metalle der Gruppen V. und VI. enthält) wäscht man sorgfältig (vergl. Seite 12) aus.

In manchen Fällen, ganz besonders aber, wenn man Grund hat, Arsenik zu vermuthen, ist es zweckmässiger, Schwefelwasserstoffgas durch die mit Wasser verdünnte Lösung streichen zu lassen.

Ist der Niederschlag gelb, so ist sein Hauptbestandtheil Schwefel- 113
arsen, Zinnsulfid oder Schwefelcadmium; ist er orangefarben, so wird dadurch Schwefelantimon angedeutet; ist er braun oder schwarz, so muss wenigstens eins der folgenden Oxyde zugegen sein: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul. Da aber auch in einem gelben Niederschlage kleine Antheile eines

---

[1]) Um von der Abwesenheit der Arsensäure vollkommen überzeugt zu sein, muss man die Probe längere Zeit unter gelinder Erhitzung (bei etwa 70° C) stehen lassen, oder vor dem Zusatz des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure erhitzen (vergl. §. 182. 3). Ob man dazu Grund hat, lehrt meist schon die einleitende Prüfung.

[2]) Wenn die Lösung sehr viel freie Säure enthält, so erhält man oft die Niederschläge erst nach dem Verdünnen mit Wasser.

[3]) Bei Gegenwart von schwefliger Säure, Jodsäure, Bromsäure, welche wir nicht in den analytischen Gang aufgenommen haben, wie auch bei der der Chromsäure und Chlorsäure und des freien Chlors, wird gleichfalls Schwefel ausgeschieden. Bei Gegenwart von Chromsäure ist die Ausscheidung des Schwefels von einer Reduction derselben zu Oxyd begleitet, in Folge welcher die rothgelbe Farbe der Lösung in eine grüne übergeht (vergl. §. 188). — Der in der grünen Lösung suspendirte weisse Schwefel erscheint anfangs wie ein grüner Niederschlag und führt Anfänger häufig irre.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] Kupfer [illegible] Lösungen [illegible] Schwefelammonium [illegible] Schwefelnatrium [illegible] Kupfer (Quecksilberoxyd) [illegible] Anwesenheit man fast immer beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers aus den mannigfachen Farbenerscheinungen [illegible] im Zweifelsfalle durch eine vorläufige Prüfung in der mit Salzsäure angesäuerten ursprünglichen Lösung, zu [illegible], so muss, obgleich alsdann die Trennung der Schwefelmetalle der [illegible] vom Kupfersulfid nicht ganz vollständig ist, doch Schwefelammonium [illegible] werden, weil sich das Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium lösen und [illegible] weiteren Untersuchung der Schwefelmetalle aus der Antimongruppe erschweren [illegible]

löst sich nicht oder nicht vollständig: Anwesenheit von 116
etallen der Gruppe V. Man verdünnt mit 4 bis 5 Thln Wasser, trirt die Flüssigkeit ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im ringen Ueberschuss.

Es entsteht bloss eine rein weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel: Abwesenheit der Metalle der Gruppe VI. (Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen)[1]). Man verfährt mit dem Rest des Niederschlages (von dem man ein Theilchen mit Schwefelammonium digerirt hatte) nach §. 191.

Es entsteht ein gefärbter Niederschlag: Anwesenheit von 117
Metallen der Gruppe VI. neben solchen der Gruppe V. Man verfährt mit dem ganzen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage wie mit der Probe, d. h. man digerirt ihn mit gelbem Schwefelammonium, beziehungsweise Schwefelnatrium, lässt absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter, digerirt den im Röhrchen bleibenden Rückstand nochmals mit gelbem Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) und filtrirt ab. Der Rückstand (die Schwefelmetalle der Gruppe V. enthaltend) wird ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung nach §. 191 aufbewahrt[2]), — die Lösung aber (welche die Metalle der Gruppe VI. in der Form von Sulfosalzen enthält) verdünnt man mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zur schwach sauren Reaction, erwärmt gelinde, filtrirt den entstandenen Niederschlag, welcher die Schwefelmetalle der Gruppe VI. gemengt mit Schwefel enthält, ab, wäscht vollständig aus und verfährt damit nach dem folgenden Paragraphen.

§. 190.

mittelung der Metalle der Gruppe VI.: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.)

Ist der aus den Schwefelmetallen der Gruppe VI. bestehende 118
ederschlag rein gelb, so deutet dies vorzugsweise auf Arsen und

---

[1]) Dass dieser Schluss unsicher wird, wenn man den Schwefelwasserstoff-Niederlag statt mit einer kleinen, mit einer grösseren Menge Schwefelammoniums bedelt hat, liegt auf der Hand; denn es scheidet sich in dem Falle so viel Schwe- aus, dass eine zugleich niedergeschlagene Spur Schwefelarsen oder Zinnsulfid nicht hrzunehmen ist.

[2]) Setzt sich der in der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit suspendirte, darin ösliche Niederschlag leicht ab, so bringt man ihn nicht auf das Filter und wäscht ı durch Decantiren aus. Setzt er sich hingegen schwer ab, so bringt man ihn t auf das Filter, wäscht ihn aus, stösst alsdann ein Loch in die Spitze des Filters, itzt ihn mit der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen, erwärmt gelinde, wodurch sich leichter absetzt, und giesst alsdann das überstehende Wasser ab.

Zinn; ist er deutlich orangegelb, so ist jedenfalls Antimon zugegen; ist er braun oder schwarz, so weist dies auf Platin oder Gold hin.

Mehr als dies lässt sich aus der Farbe des Niederschlages mit Gewissheit nicht erschliessen, und will man daher sicher gehen, so muss man auch einen gelben Niederschlag auf Antimon, Gold und Platin prüfen, denn kleine Mengen derselben werden von einer grossen Quantität Schwefelzinns oder Schwefelarsens völlig verdeckt. Man verfährt deshalb also:

Man erhitzt ein wenig des Niederschlages auf dem Deckel eines Porzellantiegels, auf einem Porzellan- oder Glasscherben [1]).

1. Es bleibt kein fixer Rückstand: muthmaassliche Anwesenheit des Arsens, Abwesenheit der übrigen Metalle der Gruppe VI. Ueberzeugung durch Reduction einer Probe des Niederschlages mit Cyankalium und Soda (§. 131. 12). Ob das Arsen als arsenige oder als Arsensäure zugegen war, erforscht man nach der §. 133 angegebenen Methode. 11

2. Es bleibt ein fixer Rückstand. In dem Falle ist auf alle Metalle der Gruppe VI. Rücksicht zu nehmen. Man trocknet den Rest des Niederschlages auf dem Filter völlig, reibt denselben mit etwa 1 Thl. wasserfreiem kohlensauren Natron und 1 Thl. salpetersaurem Natron zusammen und trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein Porzellantiegelchen, in welchem man zuvor 2 Thle. salpetersaures Natron zum Schmelzen erhitzt hat [2]). — Sobald alles Oxydirbare oxydirt ist, giesst man die Schmelze in einen Porzellanscherben aus. Nach dem Erkalten weicht man die geschmolzene Masse (und zwar sowohl den in dem Tiegelchen noch hängenden Theil, als auch den ausgegossenen) mit kaltem Wasser auf, filtrirt den unlöslichen Rückstand (welcher bei Anwesenheit von Antimon, Zinn, Gold oder Platin geblieben sein muss) ab und wäscht ihn mit einer Mischung von 12

---

[1]) Dass man diese Vorprüfung unterlassen kann, wenn der Niederschlag eine andere als eine gelbe Farbe hat, und dass sie nur dann ein entscheidendes Resultat haben kann, wenn der der Prüfung unterworfene Schwefelniederschlag vollkommen ausgewaschen war, liegt auf der Hand.

[2]) Ist die Menge des Niederschlages so klein, dass diese Operation nicht gut ausgeführt werden kann, so schneidet man das Filter sammt dem Niederschlage nach dem Trocknen in kleine Stückchen, reibt diese mit etwas Soda und salpetersaurem Natron zusammen und trägt alsdann sowohl das Pulver, als die Papierstückchen in das schmelzende salpetersaure Natron. — Besser ist es jedoch in solchem Falle, sich wenn möglich eine grössere Menge des Niederschlages zu verschaffen, weil man sonst nur schwache Hoffnung hegen kann, alle vorhandenen Metalle der Gruppe VI. mit Sicherheit nachzuweisen. — Wären alle Schwefelmetalle der sechsten Gruppe vorhanden gewesen, so würde die geschmolzene Masse aus antimonsaurem und arsensaurem Natron, Zinnoxyd, metallischem Gold und Platin, schwefelsaurem, kohlensaurem, salpetersaurem und etwas salpetrigsaurem Natron bestehen. Vergl. auch §. 183. 1.

etwa gleichen Theilen Wasser und Weingeist gut aus. (Letzterer wird zugesetzt, um der Lösung des antimonsauren Natrons vorzubeugen. — Die zum Auswaschen dienende Flüssigkeit lässt man nicht zu dem Filtrat laufen.) Filtrat und Rückstand werden nun folgendermaassen geprüft.

Untersuchung des Filtrats auf Arsen (welches darin als arsensaures Natron enthalten sein muss). Man theilt die Flüssigkeit in zwei Theile, setzt zum einen sehr behutsam verdünnte Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction und erhitzt [1]). Zu der angesäuerten Lösung setzt man alsdann salpetersaures Silberoxyd in nicht zu geringer Menge, filtrirt, im Falle sich Chlorsilber [2]) oder salpetrigsaures Silberoxyd ausscheiden sollte, giesst auf das Filtrat am Rande des schief zu haltenden Röhrchens hinab eine Schicht verdünntes Ammon (ein Theil gewöhnliches Ammon, zwei Theile Wasser) und lässt ohne zu schütteln eine Zeit lang stehen. Ein entstehender rothbrauner Niederschlag, der an der Berührungsfläche der beiden Schichten wolkenartig erscheint (er kann weit leichter bei auffallendem als bei durchfallendem Lichte wahrgenommen werden), zeigt Arsen an. 121

Ist dasselbe in einiger Menge vorhanden, so wird, wenn man die freie Salpetersäure der Lösung unter Umrühren mit Ammon genau sättigt, durch den entstehenden Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd die ganze Flüssigkeit bräunlich-roth.

Zur weiteren Prüfung auf Arsen fällt man den zweiten Theil des Filtrats mit neutralem essigsauren Bleioxyd, filtrirt den Niederschlag (der aus schwefelsaurem, kohlensaurem und — bei Anwesenheit von Arsen — arsensaurem Bleioxyd besteht) ab, lässt ihn zwischen Fliesspapier etwas abtrocknen und setzt ihn sodann auf Kohle der inneren Löthrohrflamme aus. Man bekommt, im Falle Arsen zugegen ist, ein arsenhaltiges Bleikorn, welches den knoblauchartigen Arsengeruch sehr lange und anhaltend entwickelt, so oft man die innere Löthrohrflamme darauf wirken lässt. — Zu weiterer Bestätigung kann das Arsen auf irgend eine Art in metallischer Form dargestellt werden. (Vergleiche §. 131 und §. 132.) Ob es in der Verbindung als arsenige oder als Arsen-Säure vorhanden war, erforscht man nach der §. 133 am Ende angegebenen Methode. 122

b. Untersuchung des Rückstandes auf Antimon, Zinn, Gold, 123

---

[1]) Beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure kann sich, wenn man ein wenig viel Soda genommen oder sehr stark erhitzt hatte, ein geringer Niederschlag (Zinnoxydhydrat) ausscheiden. Man kann ihn abfiltriren und ebenso wie den ungelösten Rückstand prüfen.

[2]) Chlorsilber wird sich ausscheiden, wenn die Reagentien nicht vollkommen rein waren oder der Niederschlag nicht vollkommen ausgewaschen wurde.

Platin. (Da das Antimon als weisses, pulveriges antimonsaures Natron, das Zinn als weisses flockiges Zinnoxyd, das Gold und Platin in metallischem Zustande in dem Rückstande enthalten sein müssen, so gestattet das Aussehen desselben schon andeutende Schlüsse auf seine Natur [1]). Man trocknet den Niederschlag im Filter. *Ist er bedeutend*, so trennt man ihn alsdann von demselben und schmelzt ihn entweder in einem kleinen Porzellantiegel oder einer etwas weiten, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit etwa 4 Thln. Cyankalium. *Ist er gering*, so äschert man das Filter sammt dem Niederschlage, nachdem man es in einen spiralförmig gewundenen Platindraht eingeschoben hat, in dem äusseren Mantel einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme ein, bringt den Niederschlag sammt der Filterasche in eine engere, am einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, schmelzt ihn darin mit 4 Thln. Cyankalium und taucht dann den noch glühenden Theil der Röhre in ein mit kaltem Wasser gefülltes Proberohr, wodurch der die geschmolzene Masse enthaltende Theil zersplittert und abspringt. — Im einen wie im anderen Falle entfernt man die löslichen Salze durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser und Abgiessen vollständig, übergiesst den metallischen Rückstand mit Salzsäure, erhitzt zum Kochen und prüft die Lösung, welche — im Falle Zinn vorhanden ist — Zinnchlorür enthalten muss, mittelst Quecksilberchlorids (§. 128. 8). Das Ungelöste kocht man nochmals mit Salzsäure, giesst die Flüssigkeit ab, löst sodann den Rückstand in Salzsäure unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure auf, versetzt die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser und erhitzt zum beginnenden Sieden.

Entsteht ein deutlich orangefarbener Niederschlag, so ist Antimon zugegen. War viel Zinn vorhanden, so ist gewöhnlich die Farbe durch beigemengtes Schwefelzinn mehr oder weniger verdeckt (denn durch das Kochen mit Salzsäure lässt sich nicht leicht eine vollständige Trennung beider Metalle bewirken), auch kann der Niederschlag Schwefelplatin und Goldsulfür (beim Erhitzen aus anfangs niedergefallenem Goldsulfid entstanden) enthalten. 124

Man lässt daher den Niederschlag sich absetzen, wäscht ihn durch Decantation einigemal aus und erhitzt ihn zuletzt mit Salzsäure, um vorhandenes Schwefelantimon zu lösen. Enthielt der Nieder-

---

[1]) Anstatt der hier folgenden Methode kann namentlich auch die in §. 133. 2. beschriebene (welche den Besitz einer kleinen Platinschale voraussetzt) mit bestem Erfolge gewählt werden. Bei der alsdann stattfindenden Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure bleiben Gold und Platin, wenn sie vorhanden, ungelöst. Sie würden in Königswasser zu lösen und nach §. 127 zu erkennen sein.

schlag Goldsulfür oder Schwefelplatin, so bleibt hierbei ein schwarzes Pulver zurück. Man prüft nun zunächst die salzsaure Lösung mittelst Zink und Platin auf Antimon (§. 130. 8), sodann löst man einen etwaigen Rückstand in etwas Königswasser und prüft die Lösung nach §. 127 auf Gold und Platin.

§. 191.

(Ermittelung der Metalloxyde der Gruppe V., zweite Abtheilung: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd).

Der Niederschlag, welcher durch Schwefelammonium 125
nicht aufgelöst worden ist, wird, nach dem Auswaschen, mit Salpetersäure gekocht. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Porzellanschale. Man rührt dabei mit einem Glasstäbchen fortwährend um. Grosser Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden.

. Er löst sich auf und in der Flüssigkeit schwimmt nur der 126
ausgeschiedene, leichte, flockige, gelbe Schwefel: deutet auf Abwesenheit von Quecksilber. — Cadmium, Kupfer, Blei und Wismuth können zugegen sein. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verfährt mit der Flüssigkeit (nachdem man sie, im Falle allzuviel Salpetersäure zugegen sein sollte, von dem grössten Theile derselben durch Abdampfen befreit hat) folgendermaassen:

Man setzt zu einer Probe derselben verdünnte Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, erwärmt und lässt längere Zeit stehen.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Blei. 127
Man versetzt den Rest der Flüssigkeit mit Ammon im Ueberschuss und erwärmt.

α. *Es entsteht kein Niederschlag*: Abwesenheit von Wismuth. — 128
Ist die Flüssigkeit blau, so ist die Gegenwart des Kupfers erwiesen; sehr geringe Spuren von Kupfer könnten jedoch übersehen werden, wenn man bloss die Färbung der ammonhaltigen Flüssigkeit berücksichtigen würde. — Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, und zur Prüfung auf Cadmium, dampft man daher die ammonhaltige Lösung fast zur Trockne ein, setzt ein wenig Essigsäure und, wenn nöthig, etwas Wasser zu und prüft

aa. ein Theilchen mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Rothbrauner 129
Niederschlag oder bei sehr geringen Mengen bräunlich-hellrothe Trübung zeigt Kupfer.

bb. Den Rest versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum 130
Vorwalten. Gelber Niederschlag: Cadmium. Kann man

Platin. (Da das Antimon als weisses, p
Natron, das Zinn als weisses flockiges Zinnoxy
tin in metallischem Zustande in dem Rückstand
sen, so gestattet das Aussehen desselben schon
auf seine Natur [1]). Man trocknet den Nieder
bedeutend, so trennt man ihn alsdann von dem
ihn entweder in einem kleinen Porzellantiegel
ten, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre
Cyankalium. *Ist er gering*, so äschert man das
Niederschlage, nachdem man es in einen spira
Platindraht eingeschoben hat, in dem äusseren
Weingeist- oder Gasflamme ein, bringt den Nie
Filterasche in eine engere, am einen Ende zu
röhre, schmelzt ihn darin mit 4 Thln. Cyankalium
den noch glühenden Theil der Röhre in ein mit
gefülltes Proberohr, wodurch der die geschmolzene
tende Theil zersplittert und abspringt. — Im einen
Falle entfernt man die löslichen Salze durch wiederh
mit Wasser und Abgiessen vollständig, übergiesst d
Rückstand mit Salzsäure, erhitzt zum Kochen und p
welche — im Falle Zinn vorhanden ist — Zinnch
muss, mittelst Quecksilberchlorids (§. 128. 8). Das U
man nochmals mit Salzsäure, giesst die Flüssigkeit ab,
den Rückstand in Salzsäure unter Zusatz von möglichst
petersäure auf, versetzt die Lösung mit Schwefelwas
und erhitzt zum beginnenden Sieden.

Entsteht ein deutlich orangefarbener Niederschlag,
timon zugegen. War viel Zinn vorhanden, so ist gew
Farbe durch beigemengtes Schwefelzinn mehr oder we
deckt (denn durch das Kochen mit Salzsäure lässt sich
eine vollständige Trennung beider Metalle bewirken),
der Niederschlag Schwefelplatin und Goldsulfür (b
hitzen aus anfangs niedergefallenem Goldsulfid entsta
halten.

Man lässt daher den Niederschlag sich absetzen, wä
durch Decantation einigemal aus und erhitzt ihn zuletzt mit Sa
um vorhandenes Schwefelantimon zu lösen. Enthielt der N

[1]) Anstatt der hier folgenden Methode kann namentlich auch die in §
beschriebene (welche den Besitz einer kleinen Platinschale voraussetzt) mit b
Erfolge gewählt werden. Bei der alsdann stattfindenden Behandlung des Rück
mit Salzsäure bleiben Gold und Platin, wenn sie vorhanden, ungelöst. Sie w
in Königswasser zu lösen und nach §. 127 zu erkennen sein.

dsulfür oder Schwefelplatin, so bleibt hierbei ein schwarzes rück. Man prüft nun zunächst die salzsaure Lösung mittelst Platin auf Antimon (§. 130. 8), sodann löst man einen Rückstand in etwas Königswasser und prüft die Lösung 27 auf Gold und Platin.

§. 191.

g der Metalloxyde der Gruppe V., zweite Abtheilung: Bleioxyd, muthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd).

Niederschlag, welcher durch Schwefelammonium 125
gelöst worden ist, wird, nach dem Auswaschen, mit äure gekocht. Es geschieht dies am besten in einer klei- lanschale. Man rührt dabei mit einem Glasstäbchen fortwäh- Grosser Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden.

st sich auf und in der Flüssigkeit schwimmt nur der 126
schiedene, leichte, flockige, gelbe Schwefel: deutet bwesenheit von Quecksilber. — Cadmium, Kupfer, Blei Wismuth können zugegen sein. Man filtrirt von dem ausge- lenen Schwefel ab und verfährt mit der Flüssigkeit (nachdem sie, im Falle allzuviel Salpetersäure zugegen sein sollte, von grössten Theile derselben durch Abdampfen befreit hat) folgen- aassen:

Man setzt zu einer Probe derselben verdünnte Schwefelsäure in t zu geringer Menge, erwärmt und lässt längere Zeit stehen.

entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Blei. 127
an versetzt den Rest der Flüssigkeit mit Ammon im Ueberschuss d erwärmt.

Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Wismuth. — 128
Ist die Flüssigkeit blau, so ist die Gegenwart des Kupfers erwiesen; sehr geringe Spuren von Kupfer könnten jedoch übersehen werden, wenn man bloss die Färbung der ammonhaltigen Flüssigkeit berücksichtigen würde. — Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, und zur Prüfung auf Cadmium, dampft man daher die ammonhaltige Lösung fast zur Trockne ein, setzt ein wenig Essigsäure und, wenn nöthig, etwas Wasser zu und prüft

aa. ein Theilchen mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Rothbrauner 129
Niederschlag oder bei sehr geringen Mengen bräunlich-hellrothe Trübung zeigt Kupfer.

bb. Den Rest versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum 130
Vorwalten. Gelber Niederschlag: Cadmium. Kann man

verjagen, fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, kocht, beachtet die Farbe der Flüssigkeit wiederum, setzt alsdann vorsichtig Ammon zu bis zur alkalischen Reaction, beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht, und setzt endlich, gleichgültig ob durch Ammon allein ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, etwas Schwefelammonium zu.

a. Es entstand weder durch Ammon noch durch Schwefelammonium ein Niederschlag. Man geht zu §. 193 über, denn Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Chromoxyd, Thonerde, — phosphorsaure, borsaure [1]), kieselsaure und oxalsaure [2]) alkalische Erden, sowie Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden sind nicht zugegen. 13

b. Es entstand durch Ammon kein Niederschlag, wohl aber durch Schwefelammonium: Abwesenheit der phosphorsauren, borsauren [1]), kieselsauren und oxalsauren [2]) alkalischen Erden, der Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, sowie auch, wenn keine organische Materien zugegen sind, des Eisens, des Chromoxyds und der Thonerde. Man geht zu §. 192. 1 (138) über. 13

c. Es entstand schon durch Ammon ein Niederschlag. In diesem Falle hat man zu bedenken: *α.* ob die ursprüngliche Lösung eine rein wässerige und neutral reagirende, oder *β.* ob sie eine saure ist, im ersteren Falle geht man zu §. 192. 1 (138) über, denn phosphorsaure, borsaure, oxalsaure und kieselsaure alkalische Erden, sowie die entsprechenden Fluorverbindungen können nicht zugegen sein, im letzteren dagegen wendet man sich zu §. 192. 2 (150), denn man hat nunmehr auf alle in §. 192. a (135) genannten Körper Rücksicht zu nehmen. 137

1. Ermittelung der Basen der dritten und vierten Gruppe, wenn phosphorsaure etc. Salze der alkalischen Erden nicht zugegen sind. 13

Man versetzt die im Eingange des §. 192 (134) genannte Flüssigkeit, von der man ein Theilchen einer vorläufigen Prüfung unterworfen hat, mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Niederschlag sich flockig abzuscheiden anfängt, erwärmt einige Zeit gelinde und filtrirt ab.

---

[1]) Die Fällung der borsauren alkalischen Erden wird durch die Gegenwart von viel Chlorammonium leicht verhindert.

[2]) Oxalsaure Magnesia wird aus salzsaurer Lösung durch Ammon erst nach längerer Zeit und nie vollständig gefällt; verdünnte Lösungen werden gar nicht niedergeschlagen.

aures Bleioxyd, ferner Zinnoxyd und möglichenfalls auch Schwefelgold und Schwefelplatin enthalten kann (die Trennung des Schwefelzinns, Schwefelgolds und Schwefelplatins von den Schwefelmetallen der fünften Gruppe gelingt häufig nicht vollständig), wäscht man aus und untersucht eine Hälfte auf Quecksilber [1]), indem man sie in etwas Salzsäure, unter Zusatz von ganz wenig chlorsaurem Kali löst und die Lösung mit Kupfer oder Zinnchlorür prüft (§. 118); — die andere Hälfte aber schmelzt man mit Cyankalium und Soda und behandelt die Schmelze mit Wasser. Bleiben Metallkörnchen, oder bleibt ein metallisches Pulver ungelöst, so wäscht man diesen Rückstand aus, erwärmt ihn mit Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelsäure auf Blei. Lässt Salpetersäure einen Rückstand, so ist aus demselben etwaiges Metazinnsäurehydrat nach §. 129. 1 als Metazinnchlorid auszuziehen. Bleibt nach dieser Behandlung ein schweres Metallpulver ungelöst, so behandelt man dasselbe mit Königswasser und prüft die Lösung nach §. 127 auf Gold und Platin.

§. 192.

illung mit Schwefelammonium, Abscheidung und Ermittelung der Oxyde der uppe III. und IV.: Thonerde, Chromoxyd, — Zinkoxyd, Manganoxydul, ckeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxyde, sowie derjenigen Salze der alkalischen Erden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Ammon gefällt werden: Phosphorsaure, borsaure, oxalsaure, kieselsaure, sowie Fluormetalle).

Ein *Theilchen* der Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasser- 134
off keinen Niederschlag hervorgebracht hat (§. 188. 1. .10]), oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist, bringt an in ein Proberöhrchen, beobachtet, ob dieselbe gefärbt ist oder nicht [2]), ocht alsdann, um den darin etwa enthaltenen Schwefelwasserstoff zu

---

[1]) Hat man mit einer wässerigen oder mit einer Lösung in ganz verdünnter alzsäure zu thun, so war das gefundene Quecksilberoxyd als solches in der ursprüngchen Substanz vorhanden. Ist die Lösung aber eine durch Kochen mit concentirter Salzsäure oder durch Erhitzen mit Salpetersäure bereitete, so kann es sich ehr leicht erst aus Oxydul gebildet haben.

[2]) Ist die geprüfte Flüssigkeit farblos, so enthält sie kein Chrom. — Ist sie gefärbt, so lässt sich aus der Art der Färbung Einiges entnehmen; so deutet eine grüne oder violette, nach dem Kochen jedenfalls grüne Färbung auf Chrom, eine ellgrüne auf Nickel, eine röthliche auf Kobalt, ein Gelbwerden beim Kochen mit Salpetersäure auf Eisen. Doch muss man stets daran denken, dass diese Färbungen nur wahrnehmbar sind, wenn etwas grössere Mengen der Metalloxyde zugegen sind, sowie daran, dass sich complementäre Farben, z. B. das Grün der Nickellösung und das Roth der Kobaltlösung vernichten, so zwar, dass eine Lösung beide enthalten und doch farblos erscheinen kann.

ist eins der drei letzten Metalle zugegen. Jedenfalls muss auf alle Oxyde der dritten und vierten Gruppe Rücksicht genommen werden.

Man übergiesst den ausgewaschenen Niederschlag (nachdem man ihn mit einem Spatel oder mittelst Durchspritzens vom Filter entfernt hat) mit kalter, ziemlich verdünnter Salzsäure in mässigem Ueberschuss.

α. *Er löst sich darin vollständig* (bis auf etwa ausgeschiedenen Schwefel): Abwesenheit von Kobalt und Nickel, wenigstens von irgend erheblichen Mengen derselben. 14

Man kocht bis der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt ist, filtrirt, wenn in der Flüssigkeit Schwefeltheilchen suspendirt sind, concentrirt durch Abdampfen, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, fügt alsdann Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den jedenfalls gebliebenen unlöslichen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und geht nun erst zur Untersuchung des Filtrates, dann zur Prüfung des Niederschlages über.

aa. Von dem *Filtrate* prüft man ein Theilchen mit Schwefelwasserstoff auf Zink, — den Rest, nach Ansäuern mit Salzsäure, mit Ammon auf Thonerde, vergleiche §. 192. 1. a. α (140). 14

bb. Von dem *Niederschlage* löst man ein Theilchen in Salzsäure und prüft mit Rhodankalium auf Eisen, andere Theilchen prüft man auf Chrom und Mangan wie in §. 192. 1. a. β (141). 14

NB. Handelt es sich um eine recht genau auszuführende Analyse, so muss der Rest des in bb (145) genannten Niederschlages noch weiter geprüft werden, denn er kann Magnesia enthalten, welche mit Thonerde, oder auch andere alkalische Erden, welche mit Chromoxyd oder durch einen Gehalt des Ammons oder Schwefelammoniums an kohlensaurem Ammon niedergefallen sind, ferner Spuren von Kobalt, Nickel und Zink. Man löst ihn daher in Salzsäure und prüft die Lösung nach den in §. 192. 2. b. α und β (155 und 156) angegebenen Verfahrungsweisen auf die genannten Körper; Der in (156) vorgeschriebene Zusatz von Eisenchlorid fällt jedoch weg. 14

β. *Er löst sich darin nicht vollständig, sondern es bleibt ein schwarzer Rückstand*: deutet auf Kobalt und Nickel. Man wäscht aus, prüft das Filtrat nach §. 192. 1. b. α (143), den Niederschlag aber also: 14

aa. Ein Theilchen prüft man mit Borax in der äusseren und dann in der inneren Löthrohrflamme. — Ist das Glas im Oxydationsfeuer heiss violett, kalt blass rothbraun, und wird es in der Reductionsflamme grau und trübe, so ist Nickel zugegen, — 14

Das Filtrat[1]), welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es später nach §. 193 zu untersuchen, mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, also:

Er ist rein weiss: Abwesenheit von Eisen, Kobalt, Nickel. Auf alle übrigen Basen der dritten und vierten Gruppe muss geprüft werden, da die wenig intensiven Farben des Chromoxydhydrates und Schwefelmangans in einer grösseren Menge eines weissen Niederschlages verschwinden. — Man löst den Niederschlag in einer kleinen Schale in möglichst wenig Salzsäure durch Erwärmen auf, kocht — sofern sich hierbei Schwefelwasserstoff entwickelt — bis dieser völlig entwichen, concentrirt durch Abdampfen, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, setzt dann Natronlauge im Ueberschuss zu, erhitzt zum Kochen und erhält einige Zeit darin. 139

α. *Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Natronlauge vollständig gelöst*: Abwesenheit des Mangans und Chroms, Anwesenheit von Thonerde oder Zinkoxyd. Man prüft eine Probe der alkalischen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zink, den Rest säuert man mit Salzsäure an, setzt Ammon in geringem Ueberschusse zu und erwärmt. Weisser flockiger Niederschlag: Thonerde. 140

β. *Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Natronlauge nicht oder nicht vollständig gelöst*: Man filtrirt ab und prüft das Filtrat nach α (140) auf Zink und Thonerde; den Niederschlag aber, welcher, wenn er Mangan enthält, braun oder bräunlich erscheint, behandelt man also: 141

aa. Lässt die Farbe der Lösung Chrom vermuthen, so schmelzt man den Niederschlag im Deckel des Platintiegels mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron zusammen, behandelt die Masse mit Wasser und filtrirt. Gelbe Lösung, nach dem Ansäuern durch Essigsäure mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag liefernd, beweist die Anwesenheit des Chroms.

bb. Auf Mangan prüft man eine Probe mittelst kohlensauren Natrons in der äusseren Löthrohrflamme. — War Chrom zugegen, so bedient man sich des Rückstandes, der in aa beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser zurückblieb.

b. Er ist nicht weiss: deutet auf Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel. Ist er schwarz oder neigt er sich ins Schwarze, so 142

---

[1]) Ist dasselbe bräunlich, so deutet dies auf Nickel, dessen Schwefelmetall bekanntlich unter gewissen Umständen in Schwefelammonium etwas löslich ist. Das Verfahren erleidet hierdurch keine Modification.

wenn man in dem Schwefelammoniumniederschlage grössere Mengen einer alkalischen Erde findet, so soll die Ermittelung der fraglichen Säuren nach der der Basen besprochen werden.

Man entfernt den Niederschlag vom Filter mit einem kleinen Spatel 152
oder indem man ihn abspritzt, und übergiesst ihn mit verdünnter kalter Salzsäure in mässigem Ueberschuss.

a. Es bleibt ein Rückstand. Man filtrirt denselben ab und verfährt 153
mit dem Filtrate nach b (154). Der Niederschlag kann, wenn er schwarz ist, Schwefelnickel und Schwefelkobalt, ausserdem Kieselsäure und Schwefel enthalten. — Man wäscht ihn aus und prüft eine Probe mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme. — Bleibt ein Kieselskelett ungelöst (§. 150. 8), so wird dadurch Kieselsäure erkannt, ist die Farbe der Perle blau, so zeigt dies Kobalt, ist sie röthlich, nach dem Erkalten gelb, Nickel an. Lässt die Farbe in Zweifel, so äschert man das den Rest des Niederschlages enthaltende Filter ein und prüft auf Kobalt und Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis nach §. 192. 1. b. β. bb (149).

b. Es bleibt (ausser etwas ausgeschiedenem Schwefel) kein Rück- 154
stand: Abwesenheit von Nickel und Kobalt, wenigstens von irgend bedeutenderen Mengen derselben.

Man kocht die Lösung bis der Schwefelwasserstoff entwichen, und stellt mit derselben folgende Prüfungen an:

α. Man versetzt eine kleine Probe mit verdünnter Schwefelsäure. 155
Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so kann derselbe schwefelsaurer Baryt und Strontian, möglichenfalls auch schwefelsaurer Kalk sein. — Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus, zersetzt ihn durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, wäscht die kohlensauren Salze aus, löst sie in Salzsäure und prüft die Lösung nach §. 193; die durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällte oder von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mischt man mit 3 Vol. Weingeist. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist derselbe schwefelsaurer Kalk. Man filtrirt ihn ab, löst ihn in Wasser und überzeugt sich durch Zusatz von oxalsaurem Ammon zu der Lösung.

β. Eine grössere Probe erhitzt man mit etwas Salpetersäure und 156
prüft ein kleines Theilchen der Lösung mit Rhodankalium auf Eisen[1]); den ganzen Rest versetzt man mit soviel Eisenchlorid, dass ein Tropfen, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Ammon

[1]) Ob das Eisen als Oxyd oder Oxydul vorhanden war, muss durch Prüfung der ursprünglichen Lösung in Salzsäure mit Ferridcyankalium und Rhodankalium ermittelt werden.

ist es dagegen warm wie kalt in der äusseren und inneren Flamme blau, so ist Kobalt zugegen. Da man im letzteren Falle die Gegenwart des Nickels nicht deutlich erkennen kann, so prüft man

bb. den Rest des Niederschlages, indem man ihn sammt dem Filter im spiralförmig gewundenen Platindraht einäschert, die Asche mit etwas Salzsäure erhitzt, die Lösung filtrirt, dann fast zur Trockne verdampft, salpetrigsaures Kali und endlich Essigsäure zusetzt (§. 108. 10). Entsteht nach längerem Stehen in der Wärme ein gelber Niederschlag, so bestätigt derselbe die Anwesenheit des Kobalts. Man filtrirt nach etwa 12 Stunden ab und prüft das Filtrat mit Natronlauge auf Nickel. 149

Ermittelung der Basen der dritten und vierten Gruppe, wenn die Möglichkeit vorliegt, dass mit denselben phosphorsaure, borsaure, oxalsaure, kieselsaure alkalische Erden, oder Fluorverbindungen ihrer Metalle niedergefallen sein können, d. h. wenn die ursprüngliche Lösung eine saure war und bei der im Eingange des §. 192 (134) vorgenommenen Vorprüfung schon durch Ammon ein Niederschlag entstand. 150

Man versetzt die im Eingange des §. 192 (134) genannte Flüssigkeit mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Niederschlag sich flockig abzuscheiden anfängt, erwärmt einige Zeit gelinde und filtrirt ab.

Das Filtrat, welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es später nach §. 193 zu untersuchen, mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, nach folgendem Gange. — Um die in demselben zu überwindenden Schwierigkeiten klar vor Augen zu stellen, erinnere ich daran, dass man in dem Niederschlage auf folgende Körper zu prüfen hat: Eisen, Nickel, Kobalt (verrathen sich schon durch schwarze oder schwärzliche Färbung des Niederschlages), Mangan, Zink, Chromoxyd (verräth sich meist schon durch die Farbe der Lösung), Thonerde, — Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, welche letzteren niedergefallen sein können in Verbindung mit Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kieselsäure, oder in Form von Fluormetallen. Ausserdem kann sich auch freie Kieselsäure als Hydrat in dem Niederschlage befinden.

Da die ursprüngliche Substanz auf alle in ihr möglicherweise enthaltenen Säuren später doch geprüft werden muss, so ist es nicht nothwendig, schon hier auf die erwähnten Säuren zu prüfen, — da es aber oft von Interesse ist, dieselben sogleich kennen zu lernen, namentlich 151

wenn man in dem Schwefelammoniumniederschlage grösse einer alkalischen Erde findet, so soll die Ermittelung der Säuren nach der der Basen besprochen werden.

Man entfernt den Niederschlag vom Filter mit einem kl oder indem man ihn abspritzt, und übergiesst ihn mit verdü Salzsäure in mässigem Ueberschuss.

a. Es bleibt ein Rückstand. Man filtrirt denselben ab u mit dem Filtrate nach b (154). Der Niederschlag kann. schwarz ist, Schwefelnickel und Schwefelkobalt, ausserdem K und Schwefel enthalten. — Man wäscht ihn aus und prüft mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr in der äusseren Fl Bleibt ein Kieselskelett ungelöst (§. 150. 8), so wird dad selsäure erkannt, ist die Farbe der Perle blau, so zeigt balt, ist sie röthlich, nach dem Erkalten gelb, Nickel die Farbe in Zweifel, so äschert man das den Rest d schlages enthaltende Filter ein und prüft auf Kobalt u mittelst salpetrigsauren Kalis nach §. 192. 1. b. β. bb (14

b. Es bleibt (ausser etwas ausgeschiedenem Schwefel) kei stand: Abwesenheit von Nickel und Kobalt, wenigstens v bedeutenderen Mengen derselben.

Man kocht die Lösung bis der Schwefelwasserstoff e und stellt mit derselben folgende Prüfungen an:

α. Man versetzt eine kleine Probe mit verdünnter Schwe Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so kann derselbe s saurer Baryt und Strontian, möglichenfalls auch saurer Kalk sein. — Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus ihn durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem wäscht die kohlensauren Salze aus, löst sie in Salzsä prüft die Lösung nach §. 193; die durch verdünnte Schwe nicht gefällte oder von dem entstandenen Niederschlage ab Flüssigkeit mischt man mit 3 Vol. Weingeist. Entsteht hie ein Niederschlag, so ist derselbe schwefelsaurer Kalk. filtrirt ihn ab, löst ihn in Wasser und überzeugt sich dur satz von oxalsaurem Ammon zu der Lösung.

β. Eine grössere Probe erhitzt man mit etwas Salpetersäur prüft ein kleines Theilchen der Lösung mit Rhodankaliu Eisen[1]); den ganzen Rest versetzt man mit soviel Eisenc dass ein Tropfen, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Am

---

[1]) Ob das Eisen als Oxyd oder Oxydul vorhanden war, muss durch Pr der ursprünglichen Lösung in Salzsäure mit Ferridcyankalium und Rhodankaliu mittelt werden.

vermischt, einen gelblichen Niederschlag liefert[1]), verdampft die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Wasser, dann wenige Tropfen kohlensaure Natronlösung zu, um die freie Säure fast abzustumpfen, endlich kohlensauren Baryt in einigem Ueberschuss, rührt um und lässt kalt stehen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag aa. von der Lösung bb. ab und wäscht ihn aus.

aa. Den *Niederschlag* kocht man nunmehr mit Natronlauge einige Zeit, filtrirt und prüft das Filtrat durch Erwärmen mit überschüssigem Chlorammonium auf Thonerde[2]), den in Natronlauge unlöslichen Theil des Niederschlages prüft man auf Chrom, wie in §. 192. 1. a. β aa (141). 157

bb. Die *Lösung* versetzt man zunächst mit einigen Tropfen Salzsäure, kocht (um alle Kohlensäure zu entfernen) und fügt dann etwas Ammon und Schwefelammonium zu.

$\alpha\alpha$. *Es entsteht kein Niederschlag*: Abwesenheit von Mangan und Zink. Man versetzt die Chlorbaryum enthaltende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, kocht, filtrirt, übersättigt mit Ammon und versetzt mit oxalsaurem Ammon. Entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, so filtrirt man denselben ab und prüft das Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia. 158

$\beta\beta$. *Es entsteht ein Niederschlag.* Man filtrirt denselben ab und verfährt mit dem Filtrat nach $\alpha\alpha$ (158). Den Niederschlag aber, der aus Schwefelmangan, Schwefelzink, sowie aus Spuren von Schwefelkobalt und Schwefelnickel bestehen kann, wäscht man mit etwas Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus und behandelt ihn sodann mit Essigsäure; diese löst unter Zurücklassung der übrigen etwaiges Schwefelmangan auf. Man filtrirt, kocht die Lösung mit Natronlauge und prüft einen etwa entstehenden Niederschlag mit kohlensaurem Natron in der äusseren Löthrohrflamme auf Mangan. Nachdem man die essigsaure Lösung durch 159

---

[1]) Der Zusatz des Eisenchlorids ist nothwendig, um die Abscheidung etwa vorhandener Phosphorsäure und Kieselsäure zu bewerkstelligen.

[2]) Enthält die Lösung Kieselsäure, so kann der für Thonerde gehaltene Niederschlag auch Kieselsäure sein. Eine einfache Prüfung mit Phosphorsalz am Platindraht in der Löthrohrflamme belehrt, ob er letztere enthält. Ist dies der Fall, so bringt man den Rest des vermeintlichen Thonerdeniederschlages auf dem Deckel des Platintiegels, fügt etwas saures schwefelsaures Kali hinzu, schmelzt und behandelt mit Salzsäure. Es löst sich alsdann, unter Zurücklassung der Kieselsäure, die Thonerde; sie wird aus der Lösung durch Ammon gefällt.

zum Filtrat oxalsaures Ammon und Ammon. Weisser Niederschlag: Kalk. — Entsteht durch schwefelsaures Kali kein Niederschlag, so prüft man den Rest der Lösung des durch Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhaltenen Rückstandes geradezu mit Ammon und oxalsaurem Ammon auf Kalk.

β. *Er entsteht erst nach einiger Zeit*: zeigt die Abwesenheit des Baryts, 16
die Anwesenheit des Strontians an. — Man versetzt den Rest der salzsauren Lösung mit schwefelsaurem Kali, filtrirt nach längerem Stehen ab und prüft das Filtrat mit Ammon und kleesaurem Ammon auf Kalk.

§. 194.

(Prüfung auf Magnesia.)

Von der Flüssigkeit, in welcher kohlensaures, schwefelsaures und oxalsaures Ammon keine Niederschläge hervorgebracht haben, §. 193. 1 (163), oder die von den entstandenen abfiltrirt ist, §. 193. 2 (164), nimmt man eine Probe, fügt Ammon, dann etwas phosphorsaures Natron zu, reibt, sofern nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, die Glaswände mit einem Glasstabe und lässt einige Zeit stehen.

1. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Magnesia. 16
Man verdampft eine weitere Probe der Flüssigkeit (zweckmässig in der Höhlung des Platintiegel-Deckels) zur Trockne und glüht gelinde. *Bleibt ein Rückstand*, so behandelt man den ganzen Rest der Flüssigkeit wie diese Probe und untersucht den mässig geglühten und dadurch von Ammonsalzen befreiten Rückstand auf Kali und Natron nach §. 195. — *Bleibt kein Rückstand*, so erkennt man daraus die Abwesenheit der fixen Alkalien und geht daher gleich zu §. 196 über.

2. Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit der Magnesia. 16
Da man auf Alkalien nur dann sicher prüfen kann, wenn die Magnesia entfernt ist, so verdampft man den ganzen Rest der Flüssigkeit zur Trockne und glüht, bis alle Ammonsalze entfernt sind. Man erwärmt den Rückstand mit etwas Wasser, setzt aus Barytkrystallen bereitetes Barytwasser zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, kocht, filtrirt ab, setzt zum Filtrat eine Mischung von kohlensaurem und etwas kaustischem Ammon in geringem Ueberschuss, erwärmt eine Zeit lang gelinde, filtrirt, verdampft das Filtrat unter Zusatz von etwas Chlorammonium (um etwa entstandene ätzende Alkalien in Chlormetalle überzuführen) zur Trockne, glüht schwach, löst in wenig Wasser, fällt, wenn nöthig, nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, verdampft neuerdings und prüft endlich den gelinde geglühten Rückstand, sofern nämlich einer geblieben ist, nach §. 195.

ntsteht kein Niederschlag: Abwesenheit irgend grösserer 163
gen von Baryt, Strontian und Kalk. — Man fügt, um auch Spuren
elben zu entdecken, zu einer zweiten Probe etwas schwefelsaures
non (durch Uebersättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Ammon
bereiten), entsteht eine Trübung, so werden dadurch Spuren von
yt angezeigt, — zu einer dritten Probe setzt man etwas oxalsaures
non, trübt sich die Flüssigkeit, vielleicht erst nach einigem Stehen,
ind Spuren von Kalk zugegen. — Man verfährt mit dem ganzen
te der Flüssigkeit nach §. 194, nachdem man zuvor etwaige Baryt-
r Kalkspuren durch die Reagentien entfernt hat, welche zu ihrer
findung dienten.

ontsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Kalk, Baryt oder 164
rontian. Man verfährt mit der ganzen Flüssigkeit, von welcher
n ein Theilchen mit Ammon und kohlensaurem Ammon geprüft
t, wie mit der Probe, filtrirt den entstehenden Niederschlag nach
ngerem gelinden Erwärmen ab, prüft Proben des Filtrats auf noch
rin möglichenfalls vorhandene Spuren von Baryt und Kalk mit schwe-
lsaurem und oxalsaurem Ammon, entfernt etwa gefundene mit Hülfe
eser Reagentien und verfährt mit der so von Baryt, Strontian und
alk vollkommen befreiten Flüssigkeit zur Prüfung auf Magnesia
ach §. 194. Den durch kohlensaures Ammon erzeugten Niederschlag
ber wäscht man aus, löst ihn in möglichst wenig verdünnter Salz-
iure und setzt zu einem Pröbchen der Lösung Gypssolution in nicht
u geringer Menge.

Es entsteht dadurch auch nach längerer Zeit *kein Niederschlag*: Abwesenheit von Baryt und Strontian. Anwesenheit von Kalk. Ueberzeugung durch Versetzen einer zweiten Probe mit oxalsaurem Ammon.

Es entsteht durch Gypslösung ein Niederschlag.

α. *Er entsteht sogleich*: zeigt Baryt an; zugleich kann noch Stron- 165
tian und Kalk zugegen sein.

Man verdampft den Rest der salzsauren Lösung des durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlages zur Trockne, digerirt den Rückstand mit starkem Alkohol, giesst die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Chlorbaryum ab, verdünnt sie mit der gleichen Menge Wasser, versetzt sie mit einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure (welche die kleine Menge Baryt, die sich in der Form von Chlorbaryum gelöst hatte, ausfällt), lässt längere Zeit stehen, filtrirt, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und prüft eine Probe mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kali (§. 96. 3). Entsteht sogleich oder im Verlauf einer halben Stunde ein Niederschlag, so ist die Gegenwart des Strontians erwiesen. Man filtrirt alsdann den Niederschlag nach längerem Stehen ab und setzt

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren [1]).

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 197.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit d denen Basen in Wasser lösliche Verbindungen bilden, und der folgenden Prüfung darauf Rücksicht. — Anfängern wird d im Anhang IV. mitgetheilte Tabelle gute Dienste leisten.

1. Die Säuren des Arsens, sowie Kohlensäure, Schwe serstoff, Chromsäure und Kieselsäure wird man in d schon beim Aufsuchen der Basen erkannt haben (vergl. auc 1. und 2).
2. Man versetzt eine Probe mit Chlorbaryum, oder, wenn Bl oder Quecksilberoxydul zugegen ist, mit salpetersaurem Ba fügt, wenn die Flüssigkeit sauer reagirt, Ammon zu bis zur oder schwach alkalischen Reaction.
   a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der S säure, Phosphorsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure. gen und Arsensäure, wie auch grösserer Mengen von Borsä Fluorwasserstoffsäure [2]). Man geht zu 3. (175) über.
   b. Es entsteht ein Niederschlag. Man verdünnt die Fl und setzt Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, zu; löst Niederschlag nicht oder nicht ganz, so ist Schwefelsäure vor
3. Man setzt zu einem Theile der Lösung salpetersaures Silb Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so prüft man die R und fügt, wenn sie sauer ist, vorsichtig und so, dass sich die sigkeiten nicht mischen, etwas verdünntes Ammon, wenn s gegen alkalisch reagirt, in gleicher Weise etwas verdünnte Sa säure hinzu und beobachtet genau, ob sich in der Berührungs ein Niederschlag oder eine Trübung bildet.

---

[1]) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte.

[2]) Bei Anwesenheit grösserer Mengen eines Ammonsalzes in der Lösung v dieser Schluss an Schärfe, weil Ammonsalze auf die Barytsalze der meisten der genannten Säuren (nicht auf schwefelsauren) einen mehr oder weniger lösenden fluss ausüben.

ist weder sogleich noch später in der Berührungs- 176
nicht ein Niederschlag entstanden. Man geht zu 4. (181)
r; es ist weder Chlor, Brom, Jod, Cyan[1]), Ferro- und Ferrid-
n, noch Schwefel, noch auch Phosphorsäure, Arsensäure, arse-
e Säure, Chromsäure, Oxalsäure, Kieselsäure und, wenn die
sung nicht zu verdünnt war, auch keine Borsäure zugegen.

ist ein Niederschlag entstanden. Man beobachtet die 177
rbe[2]), setzt alsdann Salpetersäure zu und schüttelt.

Der Niederschlag löst sich vollkommen auf: Man geht zu 4. (181) über, denn es ist weder Chlor, noch Brom, Jod, Cyan, Ferro- und Ferridcyan, noch auch Schwefel vorhanden.

Es bleibt ein Rückstand: er deutet auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, 178
Ferro- oder Ferridcyan und, wenn er schwarz oder schwärzlich ist, auf Schwefelwasserstoff oder ein lösliches Schwefelmetall. — Die Gegenwart des Schwefels lässt sich nöthigenfalls durch Vermischen einer weiteren Probe mit etwas Kupferlösung leicht bestätigen.

aa. Man prüft eine neue Probe der Flüssigkeit auf Jod und nachher auf Brom nach den in §. 157 angegebenen Methoden.

bb. Man prüft eine kleine Probe mit Eisenchlorid auf Ferro- 179
cyan, eine zweite (sofern die Farbe des Silberniederschlages dazu Veranlassung giebt) mit Eisenvitriol auf Ferridcyan. (Bei beiden Proben muss, wenn die ursprüngliche Lösung alkalisch war, etwas Salzsäure hinzugesetzt werden.)

cc. Cyan, wenn es in Form eines in Wasser löslichen einfachen Cyanalkalimetalles zugegen ist, lässt sich gewöhnlich durch den Geruch nach Blausäure erkennen, welchen die Substanz schon so, stärker bei Zusatz von ein wenig verdünnter Schwefelsäure zeigt. — Im Falle Ferrocyan nicht zugegen ist, lässt sich das Cyan nach §. 155. 6. entdecken.

dd. Im Falle Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel 180
nicht zugegen sind, war der durch Salpetersäure nicht gelöste Niederschlag Chlor-Silber.

War dagegen von den übrigen Körpern einer oder der andere zugegen, so wird zuweilen eine besondere Prüfung

---

[1]) Dass das Cyan im Cyanquecksilber durch salpetersaures Silberoxyd nicht anzeigt wird, wurde §. 181. 5 (73) erwähnt.

[2]) Chlor-, Brom-, Cyan- und Ferrocyansilber, oxalsaures, kieselsaures und borsaures Silberoxyd sind weiss, Jodsilber, dreibasisch phosphorsaures und arsenigsaures Silberoxyd sind gelb, arsensaures Silberoxyd und Ferridcyansilber sind braunroth, chromsaures Silberoxyd purpurroth, Schwefelsilber schwarz.

der
de
im
1.

Zusammengesetzte Verbindungen.

\. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 198.

g auf die anorganischen Säuren, einschliesslich der Oxal- 184
in der in §. 197 beschriebenen Weise vorgenommen. —
insauren und citronensauren Salze des Baryts und Silber-
Wasser unlöslich sind, so kann Weinsäure und Citronen-
dann zugegen sein, wenn sowohl Chlorbaryum als salpeter-
beroxyd in der neutralen Flüssigkeit Niederschläge erzeugt
och hat man auch bei dieser Folgerung darauf zu achten,
genannten Salze in Ammonsalzsolutionen etwas löslich sind.

ır Prüfung auf die organischen Säuren gilt es zunächst, die Basen zu entfernen, deren Anwesenheit störend sein würde, d. h. alle der Gruppen III., IV., V. und VI. Man vollbringt deren Abscheidung nach den im Eingange des §. 182 beschriebenen Methoden und verfährt alsdann also:

nacht eine Probe der Flüssigkeit mit Ammon schwach alkalisch, 185
etwas Salmiak, dann Chlorcalcium zu, schüttelt tüchtig und
10 bis 20 Minuten stehen.

s entsteht weder sogleich noch nach einiger Zeit
n Niederschlag: Abwesenheit der Weinsäure. Man geht zu 3.
er.

s entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein Nie- 186
erschlag. Man filtrirt denselben ab, bewahrt das Filtrat zur
veiteren Untersuchung nach 3 auf und wäscht aus.

Den Niederschlag digerirt und schüttelt man mit Natronlauge ohne zu erwärmen, verdünnt alsdann mit etwas Wasser, filtrirt ab und kocht das Filtrat eine Weile. Scheidet sich dadurch ein Niederschlag aus, so lässt derselbe auf Weinsteinsäure schliessen. Man filtrirt ihn heiss ab und unterwirft ihn der in §. 162. 8 angegebenen Prüfung mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd.

Man vermischt die Flüssigkeit, in der Chlorcalcium keinen Niederschlag hervorgebracht hat, oder die von dem entstandenen abfiltrirt

4.

5.

ther, der sich meist bei oder nach dem Erkalten, wenn
ittelt, am deutlichsten erkennen lässt, so ist Essigsäure

sensäure prüft man, indem man eine Probe mit salpeter- 192
'beroxyd in nicht zu geringer Menge, dann mit Natron ver-
tie Flüssigkeit genau neutral ist, und kocht. — Ist Amei-
zugegen, so tritt Silberreduction ein (§. 171. 4). Man
sich von ihrer Gegenwart durch salpetersaures Quecksilber-
§. 171. 5) [1]).

Zusammengesetzte Verbindungen.

Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 199.

diesen Verbindungen hat man auf alle Säuren, mit Ausnahme
rsäure, Rücksicht zu nehmen. — Cyanverbindungen und kiesel-
lze werden nicht nach diesem Gange untersucht (vergl. §. 202
).

hlensäure, Schwefel (in Form von Schwefelmetallen), arse- 193
ge Säure, Arsensäure, Chromsäure hat man bereits beim
suchen der Basen, Salpetersäure beim Glühen im Glasröhrchen
174) erkannt.

an mengt eine Probe der Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensauren 194
atronkali, setzt, wenn ein Schwefelmetall zugegen sein sollte, etwas
lpetersaures Natron zu, schmelzt bei Abwesenheit reducirbarer Me-
lloxyde im Platintiegel, bei Anwesenheit solcher im Porzellantiegel,
ocht die geschmolzene Masse mit Wasser, fügt ein wenig Salpeter-
säure zu, doch muss die Flüssigkeit noch alkalisch bleiben; erhitzt

---

[1]) Bei Anwesenheit von Chromsäure lässt sich die Ameisensäure durch die ent-
ende Silber- und Quecksilberreduction nicht mit Bestimmtheit erkennen. Man
setzt in dem Falle die ursprüngliche Lösung mit etwas Salpetersäure, dann schüt-
man mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt, setzt zum Filtrat verdünnte Schwefel-
re im Ueberschuss und destillirt. Das Destillat prüft man nach §. 172. — Auch
Gegenwart von Weinsteinsäure geht man sicherer, wenn man die Ameisensäure
rst unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure abdestillirt.

ist (in welchem letzteren Falle man noch etwas Chlor
fügt), mit Alkohol.

a. Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit
säure und Aepfelsäure. Man geht zu 4 über.

b. Es entsteht ein Niederschlag. Man filtrirt
mit dem Filtrat nach 4, mit dem Niederschlag aber,
ihn mit etwas Weingeist ausgewaschen hat, folgende
Man löst ihn in wenig verdünnter Salzsäure
auf, setzt zum Filtrat Ammon bis zur schwach alkalis
und erhitzt es alsdann eine Zeit lang zum Kochen.

α. Es bleibt klar: Abwesenheit der Citronensäure.
liche Anwesenheit der Aepfelsäure. Man setzt
keit wieder Alkohol zu und überzeugt sich von der
der Aepfelsäure, indem man den Kalkniederschlag
§. 165 angegebenen Weise prüft.

β. Es entsteht ein schwerer, weisser Nieders
wesenheit von Citronensäure. Man filtrirt koche
verfährt mit dem Filtrat zur Prüfung auf Aepfelsä
Falle α. — Um ganz gewiss zu sein, dass der entsta
derschlag citronensaurer Kalk ist, löst man denselb
mässig nochmals in etwas Salzsäure, übersättigt wieder
mon und kocht, wodurch der Niederschlag aufs Neue
muss (vergl. §. 163. 3).

4. Zum Filtrat von 3. b (188) oder zu der Flüssigkeit, in wel
Vermischen mit Alkohol kein Niederschlag entstand, §. 198.
setzt man, nachdem der Alkohol durch Erhitzen verjagt wo
und nachdem man genau mit Salzsäure neutralisirt hat, Eis
Entsteht kein hellbrauner, flockiger Niederschlag, so ist wed
steinsäure noch Benzoësäure zugegen; entsteht einer, so filtr
ab, digerirt und erhitzt den ausgewaschenen Niederschlag mit
im Ueberschuss, filtrirt ab, verdampft das Filtrat fast zur
und prüft eine Probe mit Chlorbaryum und Alkohol auf Ber
säure, den Rest mit Salzsäure auf Benzoësäure (§. 16
letztere kann man in der Regel auch in der ursprünglichen
dadurch leicht erkennen, dass man ein Theilchen derselben
in verdünnte Salzsäure einträgt. Die Benzoësäure bleibt hier
gelöst. Man filtrirt sie ab und erhitzt auf Platinblech (§. 168.

5. Man verdampft einen Theil der Lösung, nachdem sie, im Falle
Reaction, zuvor mit Natron gesättigt worden ist, zur Trockne, und
giesst diesen Rückstand, oder, wenn man die ursprüngliche Su
trocken hat, ein Theilchen derselben mit etwas Alkohol in einem Röh
setzt etwa die gleiche Menge (dem Volumen nach) concentrirte S
felsäure zu und erhitzt zum Kochen. Entwickelt sich ein Ge

Zusammengesetzte Verbindungen.

B. In Wasser, sowie in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Ausmittelung der Basen, Säuren und nichtmetallischen Elemente.

§. 201.

Unter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen auf- 199
zuführen.

Schwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk [1]),
Schwefelsaures Bleioxyd [2]) und Chlorblei [3]),
Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Cyansilber [4]), Ferro- und Ferridcyansilber [5]),
Kieselsäure und viele Silicate,
Natürlich vorkommende oder stark geglühte Thonerde und manche Aluminate,
Geglühtes Chromoxyd und Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul),
Geglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein),
Einige metaphosphorsaure und einige arsensaure Salze,
Fluorcalcium und einige andere Fluorverbindungen,
Schwefel,
Kohle.

Von diesen Verbindungen wird man den gesperrt gedruckten häufiger begegnen. Den Silicaten ist, weil sie in der Mineralanalyse eine so wichtige Rolle spielen, noch ein besonderes Capitel (§. 203 bis 206) gewidmet.

Man stellt mit der in Wasser und Säuren unlöslichen Substanz zunächst die in a bis e genannten Vorprüfungen an, sofern die Menge der Substanz es irgend zulässt. Ist dies nicht der Fall, so geht man sogleich

---

[1]) Der schwefelsaure Kalk geht theilweise schon in die Wasserlösung und häufig vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung über.

[2]) Das schwefelsaure Bleioxyd kann vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung übergehen.

[3]) Chlorblei kann hier nur gefunden werden, wenn der in Säuren unlösliche Niederschlag nicht vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen worden ist.

[4]) Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber werden durch Kochen mit Königswasser zerlegt und in Chlorsilber verwandelt, sie können also hier nur gefunden werden, wenn man mit einer Substanz zu thun hat, die — weil sie sich auch in Königswasser nicht löste — geradezu nach §. 201 untersucht wird.

[5]) In Betreff der Untersuchung dieser Verbindungen vergleiche auch §. 202.

zu 1 über, muss aber alsdann die Anwesenheit aller im Eingange des Paragraphen genannten Körper voraussetzen.

a. Man untersucht genau die physikalische Beschaffenheit des Rück- 2
standes, um zu erfahren, ob er gleichartig oder ungleichartig, sandig, feinpulverig, gleichmässig gefärbt, oder aus verschiedenfarbigen Theilchen gemengt ist etc. Sehr gute Dienste leistet hierbei das Mikroskop, auch wohl die Loupe.

b. Man erhitzt eine kleine Probe in einem unten zugeschmolzenen Glas- 2
röhrchen. — Entsteht brauner Dampf und sublimirt Schwefel, so ist solcher zugegen.

c. Ist die Substanz schwarz, so deutet dies in den meisten Fällen auf 2
Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Knochenkohle, Kienruss, Graphit etc.). Man erhitzt eine kleine Probe auf Platinblech von unten mit dem Löthrohre. Verbrennt die schwarzfärbende Substanz, so war sie Kohle. Graphit (schon an seinem Abfärbungsvermögen leicht zu erkennen) verbrennt nur bei Anwendung von Sauerstoffgas leicht.

d. Man erwärmt eine kleine Probe mit einem Stückchen Cyankalium 2
und etwas Wasser einige Zeit, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium. — Braunschwarzer Niederschlag zeigt an, dass der Rückstand Silberverbindungen enthält.

e. Sofern in d ein ungelöster Rückstand blieb, wäscht man denselben 2
mit Wasser vollständig aus und betröpfelt ihn sodann, wenn er weiss ist, mit etwas Schwefelammonium. Wird er dadurch schwarz, so sind Bleisalze zugegen. Ist dagegen der Rückstand an und für sich schwarz, so erhitzt man ihn mit etwas essigsaurem Ammon unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff auf Blei [1]).

Nach dem Resultate dieser Vorprüfungen richtet sich jetzt das weitere Verfahren.

1. a. Bleisalze sind nicht zugegen. Man geht zu 2 (206) über. 2
b. Bleisalze sind zugegen. Man erhitzt die Substanz wiederholt mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammon, bis alles Bleisalz ausgezogen ist. Von dem Filtrat prüft man eine Probe auf Chlor, eine andere auf Schwefelsäure, den Rest durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und durch Schwefelwasserstoff auf Blei. — Liess essigsaures Ammon einen Rückstand, so wäscht man denselben aus und behandelt ihn nach 2.

2. a. Silbersalze sind nicht zugegen. Man geht zu 3. über. 2

---

[1]) Die Anwesenheit des Bleies in Silicaten, z. B. in bleihaltigem Glase, lässt sich auf diesen Wegen nicht erkennen.

Zusammengesetzte Verbindungen.

Wasser, sowie in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

usmittelung der Basen, Säuren und nichtmetallischen Elemente.

§. 201.

nter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen auf- 199
en.

hwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk [1]),
hwefelsaures Bleioxyd [2]) und Chlorblei [3]),
lorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Cyansilber [4]), Ferro- und Ferridcyansilber [5]),
ieselsäure und viele Silicate,
atürlich vorkommende oder stark geglühte Thonerde und manche Aluminate,
eglühtes Chromoxyd und Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul),
eglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein),
inige metaphosphorsaure und einige arsensaure Salze,
luorcalcium und einige andere Fluorverbindungen,
chwefel,
ohle.

Von diesen Verbindungen wird man den gesperrt gedruckten häufi-
begegnen. Den Silicaten ist, weil sie in der Mineralanalyse eine so
tige Rolle spielen, noch ein besonderes Capitel (§. 203 bis 206) ge-
net.

Man stellt mit der in Wasser und Säuren unlöslichen Substanz zu-
ist die in a bis e genannten Vorprüfungen an, sofern die Menge der
stanz es irgend zulässt. Ist dies nicht der Fall, so geht man sogleich

---

[1]) Der schwefelsaure Kalk geht theilweise schon in die Wasserlösung und häufig
tändig in die durch Säuren bewirkte Lösung über.

[2]) Das schwefelsaure Bleioxyd kann vollständig in die durch Säuren bewirkte
ung übergehen.

[3]) Chlorblei kann hier nur gefunden werden, wenn der in Säuren unlösliche Nie-
chlag nicht vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen worden ist.

[4]) Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber werden durch Kochen mit Königswasser
egt und in Chlorsilber verwandelt, sie können also hier nur gefunden werden,
n man mit einer Substanz zu thun hat, die — weil sie sich auch in Königs-
ser nicht löste — geradezu nach §. 201 untersucht wird.

[5]) In Betreff der Untersuchung dieser Verbindungen vergleiche auch §. 202.

nochmals, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate zur Na
mit den Basen verbunden gewesenen Säuren nach §. 1

3. Da die phosphorsauren alkalischen Erden beim Schmelz
saurem Alkali nur unvollständig zerlegt werden, so
alkalische Erden vorhanden sind und Phosphorsäure
funden worden ist, zweckmässig eine neue Probe in
Salpetersäure und prüft, nach Abscheidung etwa vorha
säure und Arsensäure, auf Phosphorsäure mit
Ammon (§. 143. 10).
4. Auch auf Fluor prüft man, wenn die Untersuchung au
lische Erden ergeben hat, zweckmässig eine besondere P
§. 147. 5.
5. Kieselsäure kann man in der in 2. besprochenen Porti
wenn das Schmelzen im Platintiegel geschah. Fand es i
tiegel statt, so prüft man eine besondere Probe durch A
salzsauren oder salpetersauren Lösung (§. 150. 3).
6. Zur Prüfung auf Oxalsäure ist eine besondere Probe n
zu behandeln.

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpete oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 200.

1. Die Prüfung auf anorganische Säuren wird vorgenommen n
Angaben des §. 199.
2. Auf Essigsäure prüft man nach §. 170. 6.
3. Einen Theil der Verbindung löst man in möglichst wenig S
filtrirt von etwaigem Rückstande, der durch Erhitzen auf Ben
zu prüfen ist, ab, setzt kohlensaure Natronlösung im starke
schuss, auch wohl noch etwas festes kohlensaures Natron zu
einige Minuten und filtrirt von dem Niederschlage ab. — M
jetzt alle organischen Säuren an Natron gebunden in Lösung
säuert das Filtrat mit Salzsäure an, erhitzt und verfährt nach
2 (185).

---

[1]) War ein Schwefelmetall zugegen, so muss zur Prüfung auf Schw
eine besondere Portion der Substanz mit Salzsäure erhitzt und das Filt
Wasserzusatz mit Chlorbaryum geprüft werden.

Zusammengesetzte Verbindungen.

Vasser, sowie in Salzsäure, Salpetersäure oder Kö-
;swasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

ismittelung der Basen, Säuren und nichtmetallischen Elemente.

§. 201.

ter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen auf- 199
n.

- wefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk [1]),
- wefelsaures Bleioxyd [2]) und Chlorblei [3]),
- lorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Cyansilber [4]), Ferro- und Ferridcyansilber [5]),
- eselsäure und viele Silicate,
- türlich vorkommende oder stark geglühte Thonerde und manche Aluminate,
- glühtes Chromoxyd und Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul),
- eglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein),
- nige metaphosphorsaure und einige arsensaure Salze,
- luorcalcium und einige andere Fluorverbindungen,
- chwefel,
- ohle.

Von diesen Verbindungen wird man den gesperrt gedruckten häufi-
egegnen. Den Silicaten ist, weil sie in der Mineralanalyse eine so
ige Rolle spielen, noch ein besonderes Capitel (§. 203 bis 206) ge-
net.

Man stellt mit der in Wasser und Säuren unlöslichen Substanz zu-
st die in a bis e genannten Vorprüfungen an, sofern die Menge der
tanz es irgend zulässt. Ist dies nicht der Fall, so geht man sogleich

---

[1]) Der schwefelsaure Kalk geht theilweise schon in die Wasserlösung und häufig
ändig in die durch Säuren bewirkte Lösung über.

[2]) Das schwefelsaure Bleioxyd kann vollständig in die durch Säuren bewirkte
ng übergehen.

[3]) Chlorblei kann hier nur gefunden werden, wenn der in Säuren unlösliche Nie-
chlag nicht vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen worden ist.

[4]) Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber werden durch Kochen mit Königswasser
gt und in Chlorsilber verwandelt, sie können also hier nur gefunden werden,
n man mit einer Substanz zu thun hat, die — weil sie sich auch in Königs-
ser nicht löste — geradezu nach §. 201 untersucht wird.

[5]) In Betreff der Untersuchung dieser Verbindungen vergleiche auch §. 202.

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahre

in besonderen Fällen.

I. Besonderes Verfahren zur Zerlegung in Was- löslicher Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. V dungen, sowie von solche enthaltenden, in Was- unlöslichen gemengten Substanzen [1]).

§. 202.

Da bei der Behandlung von Ferrocyan-, Ferridcyan- *etc.* V dungen nach der gewöhnlichen Weise oft so abweichende Erscheinungen eintreten, dass dadurch sehr leicht Irrungen entstehen, da *fer* Auflösung derselben in Säuren oft nur unvollkommen gelingt, so man, wenn jene zugegen sind, folgendes Verfahren ein.

Man kocht den durch Wasser von allen löslichen Substanzen ten Rückstand mit starker Kali- oder Natronlauge, setzt, wenn einige Minuten gekocht hat, kohlensaures Natron zu und kocht n einige Zeit, filtrirt, im Falle ein Rückstand bleibt, diesen ab und ihn aus.

1. Den *Rückstand*, welcher nunmehr frei von Cyan ist (nur be wesenheit von Cyansilber würde er solches noch enthalten), beh man nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 178. 2 (3
2. Die *Lösung*, welche, wenn Verbindungen zusammengesetzter C radicale vorhanden waren, diese letzteren in Verbindung mit Al metallen enthält, kann auch anderweitige Säuren, welche beim Ko

---

[1]) Man mache sich, ehe man nach diesem Gange analysirt, vor Allem mit im dritten Abschnitte gegebenen Erläuterungen zu §. 202 bekannt.

kohlensaurem Natron von ihren Basen getrennt worden sind, ent-
:n und endlich solche Oxyde, welche in kaustischen Alkalien lös-
sind.

.an unterwerfe sie folgender Behandlung:

.n versetzt die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff- 218
ısser in genügender Menge.

Es entsteht kein bleibender Niederschlag: Abwesenheit des Zinks und Bleies. Man geht zu b (219) über.

Es entsteht ein bleibender Niederschlag: Man fügt zu der Flüssigkeit noch etwas gelbes Schwefelnatrium, erwärmt, filtrirt den Niederschlag ab, verfährt mit dem Filtrate nach b, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure und untersucht die Lösung auf Kupfer und Blei, sowie auf Zink und andere Metalle der vierten Gruppe, welche ebenso wie das Kupfer durch Vermittelung organischer Materien in die alkalische Lösung übergegangen sein können.

Man versetzt die alkalische, nun auch Schwefelalkalimetall enthal- 219
ende Flüssigkeit mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction und
fügt nöthigenfalls nochmals Schwefelwasserstoff hinzu.

α. *Es entsteht kein Niederschlag*: Abwesenheit des Quecksilbers und der Oxyde der sechsten Gruppe. Man geht zu c über.

β. *Es entsteht ein Niederschlag.* Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus und verfährt damit zur Prüfung auf Quecksilber und die Metalle der sechsten Gruppe nach §. 189.

Die mit Salpetersäure angesäuerte und hierdurch mit einem Gehalte 220
an salpetersauren Alkalien reichlich versehene Flüssigkeit kann jetzt noch die Metalle enthalten, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom), ausserdem auch Thonerde. Weiter sind in derselben nachzuweisen das Cyan, beziehungsweise Ferrocyan, Kobaltidcyan etc., sowie sonstige Säuren. Man theilt dieselbe daher in zwei Theile, α und β.

Mit α verfährt man zur Nachweisung der Säuren nach §. 197 (Kobaltidcyan lässt sich als solches daran erkennen, dass es mit Nickelsalzen einen grünlichen, mit Mangan- und Zinksalzen weisse Niederschläge bildet).

β dampft man zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen. Die geschmolzene, auf einen Porzellanscherben ausgegossene Masse kocht man mit Wasser und prüft den Rückstand auf Eisen, Mangan, Kobalt und Thonerde, einen Theil der Lösung aber (wenn sie gelb ist) auf Chromsäure, den Rest auf Thonerde (welche durch Vermittelung der beim Schmelzen der salpetersauren Alkalien entstandenen Aetzalkalien ganz oder theilweise in Lösung sein kann).

II. Analyse der Silicate.

§. 203.

Ob eine zu untersuchende Substanz ein **Silicat** ist oder e. enthält, lehrt die einleitende Prüfung mit **Phosphorsalz** vor d. rohre. Während des Schmelzens lösen sich **nämlich** die Me die abgeschiedene Kieselsäure aber schwimmt **als durchscheine**. schwollene Masse in der flüssigen Perle umher (§. 150. 8).

Die Untersuchung der Silicate weicht von **dem gewöhnlic** eigentlich nur in Hinsicht auf die vorbereitende **Behandlung** ab zu unterwerfen sind, um die Kieselsäure von den **Basen** zu tr. letztere in Lösung zu bekommen.

Die sämmtlichen kieselsauren Salze und **Doppelsalze** zer. in zwei Abtheilungen, welche hier scharf hervorgehoben werde weil sie einen verschiedenen Gang des Verfahrens **bedingen**. ersten gehören die durch Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schw. zersetzbaren, zu der anderen die durch Säuren nicht **zersetzbare**.

Um zu untersuchen, in welche Abtheilung ein **gegebenes** S hört, pulvert man dasselbe aufs Feinste und digerirt eine Pr Salzsäure bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur. Wird d. dadurch nicht zerlegt, so versucht man eine zweite Probe **durch** lä. hitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure zu zerlegen. Lässt a. das Silicat unzersetzt, so gehört es zu der zweiten Abtheilung. – durch Säuren Zersetzung erfolgte oder nicht, lehrt meist der Auge. indem sich fast immer eine gefärbte Lösung bildet, und an die des ursprünglichen, schweren, beim Umrühren mit dem Glasstabe m knirschenden Pulvers gallertartig, flockig oder feinpulverig ausgesch. Kieselsäurehydrat tritt, welches als solches auch daran erkannt w kann, dass es sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen in koc Lösung kohlensauren Natrons löst. Ehe man weiter geht, prüft ma. eine Probe des Silicates auf einen Gehalt an Wasser, indem man einem ganz trocknen Glasröhrchen erhitzt. Enthält die Substanz hygr pische Feuchtigkeit, so muss sie zuvor bei 100° andauernd getr werden. Die anfangs schwächer erhitzte Probe erhitzt man zuletzt mittelst des Löthrohres und verbindet damit zweckmässig eine vorla. Prüfung auf Fluor (§. 147. 8).

A. Durch Säuren zersetzbare Silicate.

§. 204.

a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure [1]) zerlegbare.

Man digerirt das fein gepulverte Silicat bei einer dem Siedepunkt 222
nahelliegenden Temperatur mit Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt einen kleinen Theil der Flüssigkeit ab, verdampft den ganzen Rest sammt der darin suspendirten Kieselsäure zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter stetem Umrühren bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur, bis keine oder nur noch sehr wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, lässt erkalten, befeuchtet den Rücktand mit Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, setzt später etwas Wasser zu und erwärmt einige Zeit.

Durch diese Operation wird die Kieselsäure abgeschieden, die Basen aber werden als Chlormetalle, beziehungsweise salpetersaure Salze, gelöst. — Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand gut aus, untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 187 II oder III [2]). Die rückständige Kieselsäure kann man der Vorsicht halber mit Ammon digeriren, filtriren und das Filtrat durch Uebersättigen mit Salpetersäure auf Silber prüfen.

Da in den Silicaten, namentlich den durch Salzsäure zerlegbaren, öfters 223
auch andere Säuren sowie Metalloide vorkommen, so muss man, um dieselben nicht zu übersehen, noch auf Folgendes achten und nachstehende Versuche machen.

α. Schwefelmetalle und kohlensaure Salze geben sich beim Behandeln mit Salzsäure zu erkennen.

β. Ist die abgeschiedene Kieselsäure schwarz, beim Glühen an der Luft weiss werdend, so deutet dies auf Kohle oder organische Substanzen. Sind letztere zugegen, so entwickeln die Silicate beim Erhitzen in der Glasröhre einen empyreumatischen Geruch.

γ. Auf Phosphorsäure (etwa vorhandene Arsensäure) und Schwefelsäure prüft man den vor dem Abdampfen abfiltrirten

---

[1]) Salpetersäure würde dann der Salzsäure vorzuziehen sein, wenn Silber- oder Bleiverbindungen zugegen wären.

[2]) Nicht selten finden sich in Silicaten kleine Spuren von Titansäure. Sie geht, wenn man das Abscheiden der Kieselsäure im Wasserbade vorgenommen hat, in die salzsaure Lösung über und fällt alsdann mit den durch Ammon fällbaren Basen (Eisenoxyd und Thonerde) nieder. Glüht man diese und behandelt sie alsdann mit concentrirter Salzsäure, so bleibt der grösste Theil der Titansäure ungelöst. Wenn sie filtrirt wird, geht das Waschwasser meist milchig durchs Filter (H. Rose). Man prüft sie näher nach §. 103.

Theil der salzsauren Lösung mit molybdänsaurem Amm
4. a. β (209) und mit Chlorbaryum.

δ. Borsäure findet man am sichersten, indem man ein
Substanz mit kohlensaurem Natronkali im Platinlöffel
die Masse mit Wasser auskocht und die Lösung nach
auf Borsäure prüft.

ε. Chlormetalle lassen sich aus manchen Silicaten se
Kochen mit Wasser ausziehen und im Filtrat mittelst Si
nachweisen, — am sichersten aber ist es, eine Lösung de
in verdünnter Salpetersäure zu bereiten und diese
lösung zu prüfen.

ζ. Fluormetalle, welche häufig bald in grösserer, bald in
Menge in Silicaten vorkommen, findet man nach der
angeführten Methode.

b. Durch Salzsäure nicht, wohl aber durch concentrirte Schwef
zerlegbare Silicate.

Man erhitzt das sehr feine Pulver mit mässig concentrirte
Schwefelsäure (am besten in einer Platinschale), verdampft
Schwefelsäure zum grössten Theil, kocht den Rückstand mit
verdünnt, filtrirt und verfährt mit der Lösung nach §. 188, —
Rückstande aber, welcher ausser der abgeschiedenen Kieselsäu
schwefelsaure alkalische Erden etc. enthalten kann, nach §. 201. —
man in solchen Silicaten auf Säuren und Salzbilder prüfen, so
einen besonderen Theil nach §. 205 behandeln.

B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate.

§. 205.

Da man solche am bequemsten durch Schmelzen mit kohlen
Natronkali aufschliesst, so lässt sich natürlicherweise in der so be
ten Portion auf Alkalien nicht prüfen. Es zerfällt daher die gan
tersuchung in zwei Haupt-Abschnitte, indem man in einer Portion
selsäure und sämmtliche Basen mit Ausnahme der Alkalien, in
zweiten aber nur die Alkalien aufsucht und nachweist. — Ausserdem
einige weitere Versuche nöthig, um über die Gegenwart oder Abw
heit anderweitiger Säuren zu belehren.

1. *Nachweisung der Kieselsäure und aller Basen mit Ausnahme der Al*

Man mengt das sehr feine Pulver mit 4 Thln. kohlensaurem Na
kali und schmelzt das Gemenge in einem Platintiegel über der Gas-
Berzelius'schen Weingeistlampe, bis die Masse ruhig fliesst. Man

henden Tiegel auf eine dicke, kalte Eisenplatte und lässt erkalten, h es in der Regel gelingt, den geschmolzenen Kuchen aus dem zu bringen. In diesem Falle zerschlägt man die Masse und hebt Theil zur Prüfung auf Säuren auf. Den zur Ermittelung der Basen nten Theil, sei es, dass er lose Stücke darstellt, sei es, dass er est in dem Tiegel haftet, übergiesst man in einer Porzellanschale asser, fügt Salzsäure zu und erwärmt, bis die Masse, mit Aus- der Kieselsäure, welche sich flockig ausscheidet, gelöst ist. — nimmt, wenn nöthig, den Tiegel aus der Schale, verdampft zur ne und verfährt mit dem Rückstande genau so, wie es in §. 204. 1 angegeben ist.

chweisung der Alkalien.

Um diese zu bewerkstelligen, muss das Silicat mit Hülfe einer alkali- 228
n Substanz zerlegt werden. Am besten eignet sich hierzu Fluss- e oder ein Fluormetall, — aber auch durch Schmelzen mit Baryt- at lässt sich der Zweck erreichen.

Zerlegung mittelst eines Fluormetalls. Man mengt 1 Thl. des sehr fein geriebenen Pulvers mit 5 Thln. Fluorbaryum oder reinem, fein gepulverten Flussspath, rührt das Gemenge in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicklichen Brei an und erwärmt an einem Orte, wo die Dämpfe gut abziehen, längere Zeit gelinde, zuletzt stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Man kocht alsdann den Rückstand mit Wasser, fügt vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, kocht, filtrirt, versetzt mit kohlensaurem Ammon und etwas Ammon, so lange ein Niederschlag entsteht, und verfährt überhaupt genau so, wie oben im Gange der Analyse §. 194. 2 (168) angegeben.

Zerlegung mittelst Barythydrats. Man mengt 1 Theil des 229
sehr fein geriebenen Pulvers mit 4 Thln. Barythydrat, erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel über einer guten Berzelius'schen oder Gas-Lampe eine halbe Stunde möglichst stark, behandelt die geschmolzene oder zusammengesinterte Masse mit Salzsäure und Wasser bis zur Lösung, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht, löst den Rückstand in Wasser, fällt nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt wieder, verdampft, glüht und prüft den Rückstand auf Kali und Natron nach §. 195. Im Falle derselbe noch Magnesia enthalten sollte, kann man dieselbe leicht entfernen, indem man der wässerigen Lösung des Rückstandes ein wenig reine Oxalsäure zusetzt, sie damit verdampft und die trockne Masse glüht. Beim Behandeln derselben mit Wasser bleibt alsdann die Magnesia ungelöst. Man filtrirt, säuert

das Filtrat mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne und
Rückstand auf Kali und Natron.

3. *Prüfung auf Fluor, Chlor, Borsäure, Phosphorsäure, Arsen*
felsäure.

Man verwendet den in §. 205. 1 (227) aufbewahrten
geschmolzenen Masse oder erhitzt nöthigenfalls eine besondere
fein gepulverten Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensauren
bis zum ruhigen Fliessen, kocht mit Wasser aus, filtrirt die Lösung
alles Fluor als Fluornatrium, alles Chlor als Chlornatrium, alle
als borsaures, alle Schwefelsäure als schwefelsaures, alle Arsen
arsensaures Natron, und jedenfalls wenigstens einen Theil der
säure als phosphorsaures Natron enthält, und prüft sie folgender
a. Eine kleine Probe macht man mit Salpetersäure sauer und
salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor; — b. eine zweite prüft
Borsäure nach §. 145. 6; — c. eine dritte behandelt man zur
des Fluors nach §. 147. 7; — d. den Rest säuert man mit Salz
erwärmt ihn auf 70° C. und prüft ihn mit Schwefelwasserstoff auf
säure. Entsteht kein Niederschlag, so verdampft man die Flüssigkeit
geradezu, im anderen Falle nach dem Filtriren, zur Trockne, be
den Rückstand mit Salzsäure und Wasser und prüft die Lösung
schwefelsaurer Magnesia oder molybdänsaurem Ammon auf Phosphor
säure (§. 143).

C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate.

§. 206.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Gebirgsarten
Gemenge von mehreren Silicaten dar, von denen oft das eine
Säuren zerlegbar ist, das andere nicht. Wollte man nun solche
handeln wie die ganz unlöslichen, so würde man zwar die Elemente
finden, welche in der ganzen Gebirgsart enthalten sind, einen
Einblick in die eigentliche Zusammensetzung des Gesteins erhielte
aber nicht.

Man thut daher gut, diejenigen Gemengtheile gesondert zu
suchen, welche zu Säuren ein abweichendes Verhalten zeigen. Man
gerirt zu dem Behufe das sehr fein gepulverte Mineral mit Salzsäure
längere Zeit in gelinder Wärme, verdampft damit zur Trockne, erhitzt
unter Umrühren bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur, bis
oder nur noch wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den
erkalteten Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt.

Die Lösung, welche die Basen des durch Salzsäure zersetzbaren
Gemengtheiles enthält, untersucht man nach § 204, den Rückstand aber

er neben der aus dem zersetzten Silicate abgeschiedenen Kieseldie nicht zersetzbaren Gemengtheile enthält, kocht man mit einem ·schuss von kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss ab und wäscht ; mit heisser kohlensaurer Natronlösung, zuletzt mit siedendem Wasus. — Die so von der beigemischten ausgeschiedenen Kieselsäure ten unzersetzt gebliebenen Gemengtheile behandelt man nunmehr §. 205. — Hat es kein Interesse, die Kieselsäure des durch Säuren tzten Theiles für sich abzuscheiden, so kann man die mühsame ndlung mit kohlensaurem Natron ersparen und den mit jener geten Rückstand geradezu aufschliessen.

III. Analyse natürlicher Gewässer.

§. 207.

Bei Untersuchung der natürlichen Gewässer gestaltet sich der ana- 232
sche Gang einfacher, weil man erfahrungsmässig die Körper und Verlungen kennt, welche in denselben vorzukommen pflegen. — Obgleich eigentlich nur eine quantitative Analyse über die wahre Natur eines ssers belehrt, indem gerade in den verschiedenen Verhältnissen der zelnen Bestandtheile die Unterschiede der Gewässer hauptsächlich beindet sind, so kann doch auch eine qualitative Analyse häufig schon ht nützliche Dienste thun, namentlich wenn man dabei berücksichtigt, ein Reagens nur eine schwache oder eine starke Trübung, einen gegen oder einen bedeutenden Niederschlag hervorbringt, weil hierdurch ie annähernde Schätzung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile glich wird.

Ich scheide im Folgenden die Untersuchung der gewöhnlichen süssen ewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser) von der Unterchung der Mineralwasser, zu denen auch das Meerwasser gerechnet erden mag; denn obgleich zwischen beiden Classen eine scharfe Grenze icht gezogen werden kann, so ist doch die analytische Prüfung der ereren ungleich einfacher, weil man bei derselben auf einen noch weit leineren Kreis von Stoffen Rücksicht zu nehmen hat, als bei Unterichung der Mineralwasser.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser).

§. 208.

Die Stoffe, auf welche man bei Untersuchung derselben Rücksicht 233
zu nehmen hat, sind erfahrungsmässig folgende:

das Filtrat mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne und prüft den Rückstand auf Kali und Natron.

3. *Prüfung auf Fluor, Chlor, Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure.*

Man verwendet den in §. 205. 1 (227) aufbewahrten Theil der 230
geschmolzenen Masse oder erhitzt nöthigenfalls eine besondere Menge der fein gepulverten Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensauren Natronkali bis zum ruhigen Fliessen, kocht mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, welche alles Fluor als Fluornatrium, alles Chlor als Chlornatrium, alle Borsäure als borsaures, alle Schwefelsäure als schwefelsaures, alle Arsensäure als arsensaures Natron, und jedenfalls wenigstens einen Theil der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron enthält, und prüft sie folgendermaassen: a. Eine kleine Probe macht man mit Salpetersäure sauer und prüft mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor; — b. eine zweite prüft man auf Borsäure nach §. 115. 6; — c. eine dritte behandelt man zur Entdeckung des Fluors nach §. 147. 7; — d. den Rest säuert man mit Salzsäure an, erwärmt ihn auf 70° C. und prüft ihn mit Schwefelwasserstoff auf Arsensäure. Entsteht kein Niederschlag, so verdampft man die Flüssigkeit geradezu, im anderen Falle nach dem Filtriren, zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser und prüft die Lösung mit schwefelsaurer Magnesia oder molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure (§. 143).

C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate.

§. 206.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Gebirgsarten stellen 231
Gemenge von mehreren Silicaten dar, von denen oft das eine durch Säuren zerlegbar ist, das andere nicht. Wollte man nun solche so behandeln wie die ganz unlöslichen, so würde man zwar die Elemente alle finden, welche in der ganzen Gebirgsart enthalten sind, einen tieferen Einblick in die eigentliche Zusammensetzung des Gesteins erhielte man aber nicht.

Man thut daher gut, diejenigen Gemengtheile gesondert zu untersuchen, welche zu Säuren ein abweichendes Verhalten zeigen. Man digerirt zu dem Behufe das sehr fein gepulverte Mineral mit Salzsäure längere Zeit in gelinder Wärme, verdampft damit zur Trockne, erhitzt unter Umrühren bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur, bis keine oder nur noch wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den erkalteten Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt.

Die Lösung, welche die Basen des durch Salzsäure zersetzbaren Gemengtheiles enthält, untersucht man nach § 204, den Rückstand aber,

welcher neben der aus dem zersetzten Silicate abgeschiedenen Kieselsäure die nicht zersetzbaren Gemengtheile enthält, kocht man mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss ab und wäscht zuerst mit heisser kohlensaurer Natronlösung, zuletzt mit siedendem Wasser aus. — Die so von der beigemischten ausgeschiedenen Kieselsäure befreiten unzersetzt gebliebenen Gemengtheile behandelt man nunmehr nach §. 205. — Hat es kein Interesse, die Kieselsäure des durch Säuren zersetzten Theiles für sich abzuscheiden, so kann man die mühsame Behandlung mit kohlensaurem Natron ersparen und den mit jener gemengten Rückstand geradezu aufschliessen.

III. Analyse natürlicher Gewässer.

§. 207.

Bei Untersuchung der natürlichen Gewässer gestaltet sich der ana- 232
lytische Gang einfacher, weil man erfahrungsmässig die Körper und Verbindungen kennt, welche in denselben vorzukommen pflegen. — Obgleich nun eigentlich nur eine quantitative Analyse über die wahre Natur eines Wassers belehrt, indem gerade in den verschiedenen Verhältnissen der einzelnen Bestandtheile die Unterschiede der Gewässer hauptsächlich begründet sind, so kann doch auch eine qualitative Analyse häufig schon recht nützliche Dienste thun, namentlich wenn man dabei berücksichtigt, ob ein Reagens nur eine schwache oder eine starke Trübung, einen geringen oder einen bedeutenden Niederschlag hervorbringt, weil hierdurch eine annähernde Schätzung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile möglich wird.

Ich scheide im Folgenden die Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser) von der Untersuchung der Mineralwasser, zu denen auch das Meerwasser gerechnet werden mag; denn obgleich zwischen beiden Classen eine scharfe Grenze nicht gezogen werden kann, so ist doch die analytische Prüfung der ersteren ungleich einfacher, weil man bei derselben auf einen noch weit kleineren Kreis von Stoffen Rücksicht zu nehmen hat, als bei Untersuchung der Mineralwasser.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser).

§. 208.

Die Stoffe, auf welche man bei Untersuchung derselben Rücksicht 233
zu nehmen hat, sind erfahrungsmässig folgende:

schlag: Kalk (kohlensaurer oder auch schwefelsaurer, wenn man in γ Schwefelsäure findet); man filtrirt ab, versetzt das Filtrat aufs Neue mit Ammon, fügt etwas phosphorsaures Natron zu, rührt mit dem Glasstäbchen um und lässt 12 Stunden stehen. Weisser krystallinischer Niederschlag, den man zuweilen erst dann an den Wänden des Gefässes wahrnimmt, wenn man die Flüssigkeit ausgiesst: Magnesia (kohlensaure);

γ. mit Chlorbaryum und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Hat sich nach dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, der, wenn er sehr unbedeutend ist, am besten wahrgenommen wird, wenn man die oben stehende klare Flüssigkeit vorsichtig abgiesst und das letzte Restchen im Glase aufschüttelt, so ist Schwefelsäure im Niederschlage vorhanden gewesen.

δ. verdampft man zur Trockne, behandelt den Rückstand mit 237
Salzsäure und Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat mit molybdänsaurem Ammon (§. 143. 10) oder auch mit essigsaurem Natron und Eisenchlorid (§. 143. 9) auf Phosphorsäure.

b. *Untersuchung des Filtrats.*

α. Man versetzt eine Probe mit ein wenig Salzsäure und Chlor- 238
baryum. Weisser Niederschlag, gleich oder vielleicht auch erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Schwefelsäure.

β. Man versetzt eine Probe mit Salpetersäure und fügt salpetersaures Silberoxyd zu. Weisser Niederschlag oder solche Trübung: Chlor.

γ. Man prüft eine Probe auf Phosphorsäure, indem man mit Salzsäure ansäuert und wie in a. δ. (237) verfährt.

δ. Man verdampft eine grössere Portion, bis sie ganz concentrirt ge- 239
worden, und prüft die Reaction der Flüssigkeit. Ist sie alkalisch und braust ein Tropfen der concentrirten klaren Lösung, wenn man ihn auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Säure vermischt, so ist ein kohlensaures Alkali zugegen. — Man verdampft sodann die Flüssigkeit völlig zur Trockne, kocht den Rückstand mit Weingeist, filtrirt, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und prüft die Lösung nach §. 159. 6 oder 8 auf Salpetersäure.

ε. Den ganzen Rest versetzt man mit etwas Salmiak, Ammon und oxalsaurem Ammon und lässt längere Zeit stehen. Niederschlag: Kalk. Man filtrirt ab und prüft

aa. eine kleine Probe mit Ammon und phosphorsaurem Natron auf Magnesia;

bb. den Rest verdampft man zur Trockne, glüht, scheidet etwa vorhandene Magnesia ab, §. 194. 2 (168) und prüft nach §. 195 auf Kali und Natron.

2. Eine ziemlich grosse Portion des filtrirten Wassers säuert man mit 240
reiner Salzsäure an und verdampft bis bald zur Trockne; den Rückstand theilt man in zwei Theile und prüft
   a. den einen mit Kalkhydrat auf Ammon (§. 90. 3);
   b. den anderen verdampft man zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt, sofern ein Rückstand bleibt. Derselbe kann aus Kieselsäure und, wenn das Wasser auch durch Filtriren nicht vollständig klar geworden sein sollte, aus im Wasser suspendirt gewesenem Thon bestehen, welche durch Kochen mit kohlensaurer Natronlösung getrennt werden können. Häufig ist der Rückstand durch organische Materien dunkel gefärbt, wird aber beim Glühen völlig weiss.

3. Eine weitere Portion des frisch geschöpften Wassers versetzt man mit 241
Kalkwasser. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist freie Kohlensäure oder so sind doppelt-kohlensaure Salze vorhanden. Ist ersteres der Fall, so erhält man keinen bleibenden Niederschlag, wenn man eine grössere Portion des Wassers mit nur wenig Kalkwasser versetzt (weil sich in dem Falle löslicher doppelt-kohlensaurer Kalk bildet).

4. Organische Materien erkennt man, wenn eine Portion des 242
Wassers zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde geglüht wird, an der eintretenden Schwärzung des Rückstandes. — Soll diese Probe entscheidende Resultate liefern, so muss das Verdampfen wie auch das Erhitzen des Rückstandes in einem Glaskolben oder einer Retorte geschehen.

5. Riechende Substanzen (faulende organische Materien) erkennt man am besten, wenn man eine Flasche zu zwei Drittel mit dem Wasser füllt, die Flasche mit der Hand verschliesst, schüttelt und dann den Geruch prüft. — Ergäbe sich hierbei ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, so ist nach §. 210. 3 zu verfahren. Ob neben solchem auch noch riechende organische Materien vorhanden sind, lässt sich erkennen, wenn man vor Anstellung der Geruchsprobe dem Wasser ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zusetzt.

6. Wünscht man die in einem Wasser (z. B. trübem Bach- oder Fluss- 243
wasser) suspendirten Stoffe genauer kennen zu lernen, so füllt man mit demselben eine grosse Glasflasche an, verschliesst dieselbe gut und lässt sie mehrere Tage ruhig stehen, bis sich das Wasser geklärt hat; man zieht alsdann die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, filtrirt den Rest und untersucht den auf dem Filter bleibenden Niederschlag. Da derselbe aus dem feinsten Staub verschiedener Mineralien bestehen kann, so behandelt man ihn zunächst mit Salzsäure; den darin unlöslichen Theil aber untersucht man nach dem für Silicate angegebenen Gange (§. 203).

7. Um auch einen etwaigen Gehalt an Bleioxyd nicht zu übersehen, welcher in Folge von bleiernen Leitungsröhren zuweilen vorkommt, behandle man eine grössere Menge des Wassers mit Schwefelwasserstoff, lasse es längere Zeit stehen und untersuche schliesslich einen etwa entstandenen schwarzen Niederschlag nach §. 191.

B. Untersuchung der Mineralwasser.

§. 209.

Bei Untersuchung der Mineralwasser erweitert sich der Kreis der 244
Bestandtheile, auf die man Rücksicht zu nehmen hat, schon mehr, namentlich sind es folgende, auf welche man die Prüfung in der Regel weiter ausdehnen muss:

Lithion, Baryt, Strontian, Thonerde, Manganoxydul, Borsäure, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, (unterschweflige Säure [1]), Quellsäure und Quellsatzsäure, (Ameisensäure, Propionsäure etc. [1]).

Ausserdem hat man noch den aus den Quellen abgesetzten schlammigen Ocher oder festen Sinter auf arsenige Säure, Arsensäure, Kupferoxyd, Bleioxyd und andere Oxyde schwerer Metalle zu untersuchen, wobei man aber nicht vorsichtig genug prüfen kann, ob die Oxyde solcher schweren Metalle auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren [2]). Auch in Betreff der Prüfung der Reagentien, welche zu so feinen Untersuchungen dienen sollen, muss ich die allergrösste Vorsicht empfehlen.

1. Untersuchung des Wassers.

a. Arbeiten an der Quelle.

§. 210.

1. Man filtrirt das Wasser, sofern es sich nicht völlig klar erweist, an 245
der Quelle durch schwedisches Filtrirpapier in grosse, mit Glas-

---

[1]) In Betreff der eingeklammerten Bestandtheile verweise ich, da Nachweisung und quantitative Bestimmung meist mit einander verbunden werden, auf den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse §. 206 u. folgende.

[2]) Vergleiche in dieser Hinsicht, wie überhaupt in Bezug auf die ganze Analyse der Mineralwasser, meine: „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, I. der Kochbrunnen zu Wiesbaden, II. die Mineralquellen zu Ems, III. die Quellen zu Schlangenbad, IV. die Quellen zu Langenschwalbach, V. die Schwefelquelle zu Weilbach, VI. die Mineralquelle zu Geilnau. Wiesbaden, bei Kreidel und Niedner, 1850 — 1857.“

stöpseln verschliessbare Flaschen. Der auf dem Filter bleibende Niederschlag, welcher ausser den im Wasser suspendirten Flöckchen möglichenfalls auch schon Bestandtheile enthält, welche sich bei der ersten Berührung mit Luft ausscheiden (Eisenoxydhydrat und Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Arsensäure), wird auf diese Stoffe so untersucht, wie dies unten §. 212 angegeben ist.

2. Auf freie Kohlensäure braucht man in der Regel kaum zu prüfen, weil sich ihre Anwesenheit schon aus dem Augenschein ergiebt. Wünscht man jedoch wirkliche Reactionen, so prüft man das Wasser erstens mit frisch bereiteter Lackmustinctur, zweitens mit Kalkwasser; erstere nimmt dadurch eine weinrothe Färbung an, letzteres erzeugt eine Trübung, welche bei Zusatz von überschüssigem Mineralwasser wieder verschwinden muss. 246

3. Auf freien Schwefelwasserstoff prüft man am empfindlichsten mittelst des Geruches. Man füllt zu dem Ende eine Flasche halb voll Mineralwasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt und riecht alsdann an der Flasche. — Man findet so öfters deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff, welche sich durch Reagentien nicht nachweisen lassen. — Wünscht man sichtbare Reactionen, so tröpfelt man in eine grosse, weisse, mit dem Mineralwasser gefüllte Flasche eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, stellt die Flasche auf eine weisse Unterlage und beobachtet, indem man von oben hindurchsieht, ob das Wasser eine bräunliche Färbung annimmt oder einen schwärzlichen Niederschlag giebt; oder man verschliesst eine grosse, mit dem Wasser halb gefüllte Flasche mit einem Korke, in dessen Mitte man ein mit Bleizuckerlösung getränktes und dann mit ein wenig kohlensaurer Ammonlösung befeuchtetes Papierstreifchen befestigt hat, und beobachtet, ob sich dasselbe im Laufe mehrerer Stunden bräunt. Die Flasche schüttelt man von Zeit zu Zeit ein wenig. — Würde man zwar durch Zusatz der Bleioxydlösung zum Wasser eine Bräunung oder einen Niederschlag, durch das zuletzt angegebene Mittel aber keine Reaction erhalten, so wäre dies ein Zeichen, dass das Wasser ein alkalisches Schwefelmetall, aber keinen freien Schwefelwasserstoff enthielte. 247

4. Man versetzt ein Weinglas voll Wasser mit etwas Gerbsäure, ein anderes mit etwas Gallussäure. Entsteht durch erstere eine blauviolette, durch letztere eine rothviolette Färbung, so ist Eisenoxydul zugegen. Statt der einzelnen Säuren lässt sich auch Galläpfelinfusion, welche beide enthält, anwenden. 24

b. Arbeiten im Laboratorium.

§. 211.

Da man bei der qualitativen Untersuchung gern auch schon einigen Aufschluss über die Verbindungsverhältnisse erhält, in denen die einzelnen Bestandtheile in dem Wasser enthalten sind, so verwendet man am besten eine kleinere Portion, um die Hauptbestandtheile aufzusuchen und, so weit thunlich, ihre Verbindungsverhältnisse und somit den Charakter des Wassers festzustellen, während man alsdann in einer möglichst grossen die in kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile sucht. — Man verfährt demgemäss also:

1. Ermittelung der in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile. — Man kocht etwa 3 Pfund des klaren, beziehungsweise an der Quelle filtrirten, Wassers in einem Glaskolben eine Stunde lang, sorgt aber, indem man von Zeit zu Zeit etwas destillirtes Wasser zugiesst, so dass sich die Menge des vorhandenen Wassers nicht vermindert, dafür, dass sich durch das Kochen bloss die Salze ausscheiden, welche der Vermittelung der Kohlensäure ihre Lösung verdanken. Man filtrirt alsdann und prüft Niederschlag und Lösung nach §. 208. 249

2. Ermittelung der in geringerer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile. — Man verdampft eine grosse Portion des Wassers, mindestens 20 Pfund, in einer Silber- oder Porzellanschale an einem möglichst staubfreien Orte, unter Beobachtung grösster Reinlichkeit zur Trockne. Enthält das Wasser kein kohlensaures Alkali, so setzt man reines kohlensaures Kali bis zum geringen Vorwalten zu. Das Abdampfen kann anfangs über der freien Gaslampe geschehen, zuletzt wendet man ein Sandbad an. Die trockne Masse erhitzt man zum ganz schwachen Glühen. Befindet sie sich in einer Silberschale, so kann das gelinde Glühen in dieser ausgeführt werden; befindet sie sich dagegen in einer Porzellanschale, so bringt man deren Inhalt in eine Platin- oder Silberschale und glüht ihn dann gelinde. — Schwärzt sich die Masse beim Glühen, so ist dies ein Zeichen, dass organische Materien vorhanden waren [1]). 250

   Den so erhaltenen Rückstand mengt man gleichmässig und theilt

[1]) Dieser Schluss ist aber nur dann richtig, wenn das Wasser beim Abdampfen vor Staub wirklich geschützt wurde; gelang dies nicht völlig, und will man doch die Gegenwart organischer Stoffe mit Gewissheit feststellen, so ist es nöthig, zu dem Behufe eine besondere Portion in einer Retorte einzudampfen. Hat man organische Materien gefunden und will man feststellen, ob dieselben Quellsäure oder Quellsatzsäure sind, so behandelt man einen Theil des Abdampfungsrückstandes nach der §. 212. 3 angegebenen Methode.

ihn in drei Theile a, b und c. — c betrage etwa die Hälfte, a und b je ein Viertel.

a. Prüfung auf Eisen, Phosphorsäure (Arsensäure).

Man erwärmt die Portion a mit etwas Wasser, fügt vollkommen 251
reine Salzsäure in mässigem Ueberschuss zu, digerirt längere Zeit bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, filtrirt durch ein mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenes Filter und prüft

α. eine Probe auf Eisen mit Schwefelcyankalium;

β. den Rest behandelt man bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, lässt die damit gesättigte Flüssigkeit 24 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel ab, kocht die Flüssigkeit ein und prüft sie zuletzt mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure.

γ. Erscheint der in β erhaltene Schwefel nicht vollkommen weiss, so behandelt man ihn zur Ermittelung etwa vorhandenen Arsens, Kupfers u. s. w. nach §. 212. 1. a. α. (263).

b. Prüfung auf Fluor.

Man erhitzt die Portion b mit Wasser, fügt Chlorcalcium zu, so lange 252
dadurch noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und filtrirt den grösstentheils aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehenden Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen glüht man denselben, übergiesst ihn in einer kleinen Schale mit Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden, setzt Wasser zu, erhitzt, filtrirt die Lösung der essigsauren alkalischen Erden ab, wäscht aus, trocknet oder glüht den Rückstand und prüft ihn auf Fluor nach §. 147. 5.

c. Prüfung auf die übrigen in geringer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile.

Man kocht die Portion c wiederholt mit Wasser, filtrirt und wäscht 253
den gebliebenen unlöslichen Theil mit siedendem Wasser aus. Man erhält so einen Rückstand α und eine Lösung β.

α. Der Rückstand besteht grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Kieselsäure und — bei Eisenquellen — Eisenoxydhydrat. Er kann aber auch kleine Mengen von Baryt, Strontian, Thonerde und Manganoxydul enthalten, und ist daher auf diese zu prüfen.

Man übergiesst ihn in einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu, bis zum geringen Vorwalten, dann 4 bis 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, verdampft zur

Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, fügt später Wasser hinzu, erwärmt gelinde, filtrirt ab und wäscht aus.

aa. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes auf Baryt und Strontian. Derselbe wird grossentheils aus Kieselsäure bestehen; er kann aber auch schwefelsaure alkalische Erden und Kohle enthalten. — Ist viel Kieselsäure zugegen, so kocht man ihn zunächst mit verdünnter Natronlauge, um jene möglichst zu entfernen, filtrirt, wäscht den Rückstand, wenn ein solcher geblieben ist, aus, trocknet ihn, äschert das Filter im Platintiegel ein, bringt etwas kohlensaures Natron-Kali und bei Anwesenheit von Kohle etwas Salpeter hinzu, und erhitzt einige Zeit zum Schmelzen. — Enthält der Rückstand wenig Kieselsäure, so kann man das Auskochen mit Natronlauge umgehen und denselben gleich aufschliessen. — Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser aus, filtrirt, wäscht gut aus, löst den Rückstand (der geblieben sein muss, wenn schwefelsaure alkalische Erden vorhanden sind) auf dem Filter in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, setzt ein gleiches Volumen Weingeist, dann etwas reine Kieselfluorwasserstoffsäure zu und lässt 12 Stunden stehen. Zeigt sich nach dieser Zeit ein Niederschlag, so lässt derselbe die Anwesenheit von Baryt erkennen. Man filtrirt ab, erwärmt das Filtrat in einem Platinschälchen, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zufügt, bis aller Weingeist verdunstet ist, und versetzt endlich die stark eingeengte Flüssigkeit mit gesättigter Gypslösung. Entsteht hierdurch nach einiger Zeit, vielleicht auch erst nach stundenlangem Stehen, ein Niederschlag, so rührt derselbe von schwefelsaurem Strontian her. — Zur näheren Untersuchung kann man denselben nach §. 95. 7. vor dem Löthrohr prüfen. 255

bb. Untersuchung der salzsauren Lösung auf Manganoxydul und Thonerde. Man versetzt dieselbe in einem Kolben mit etwas reinem Salmiak, fügt dann Ammon hinzu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch ist, sodann etwas gelbes Schwefelammonium. Man verstopft den Kolben und lässt ihn in ganz gelinder Wärme 12 Stunden stehen. Ist ein Niederschlag entstanden, so filtrirt man denselben ab, löst ihn in Salzsäure, kocht, fügt Kalilauge (§. 30. c.) im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und prüft das Filtrat mit Chlorammonium auf Thonerde [1]), den Rückstand mit Soda vor dem Löthrohr auf Mangan. 256

[1]) Die Auffindung der Thonerde giebt nur dann das Recht, solche als im Wasser vorhanden zu betrachten, wenn das Eindampfen des Wassers in einer Platin- oder Silber-, nicht aber in einer Porzellanschale ausgeführt wurde.

β. Die alkalische Lösung enthält die Alkalisalze, gewöhnlich 25
auch noch Magnesia und Spuren von Kalk. Sie soll nunmehr auf Salpetersäure[1]), Borsäure, Jod, Brom und Lithion geprüft werden. — Man verdampft dieselbe, bis sie sehr concentrirt geworden, lässt erkalten, stellt die Schale schief, so dass der kleine Rest noch vorhandener Lauge sich von der Salzmasse trennt, bringt mittelst eines Glasstabes einige Tropfen der concentrirten Lösung auf ein Uhrglas, säuert dieselben mit Salzsäure eben an und prüft mit Curcumapapier auf Borsäure. Den gesammten Inhalt der Schale verdampft man nun unter Umrühren zur staubigen Trockne und theilt das Pulver in zwei Theile aa. und bb. — aa. betrage zwei Drittel, bb. ein Drittel.

aa. Die grössere Portion prüft man auf Salpetersäure, 25
Jod und Brom.

Man zerreibt zu dem Ende dieselbe, kocht das Pulver in einem im Wasserbade zu erhitzenden Kolben mit reinem Weingeist von 90 Proc. drei Mal aus und filtrirt jedesmal heiss ab. — Den alkoholischen Auszug versetzt man mit einigen Tropfen Kalilauge, destillirt den Weingeist bis auf einen kleinen Rest ab und lässt erkalten. Scheiden sich Kryställchen aus, so können dieselben salpetersaures Kali sein; man giesst die Flüssigkeit von denselben ab, wäscht die Krystalle mit etwas Weingeist, löst sie in sehr wenig Wasser und prüft die Lösung auf Salpetersäure, mittelst Indigos oder Brucins (§. 159. 6 und 8.). Die weingeistige Lösung verdampft man jetzt völlig zur Trockne. Hat man zuvor Salpetersäure noch nicht gefunden, so löst man einen kleinen Theil des Rückstandes in ganz wenig Wasser und verwendet diese Lösung zur Prüfung darauf. — Den grösseren Theil des Rückstandes, beziehungsweise die ganze Menge desselben, behandelt man drei Mal mit warmem Alkohol, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, setzt etwas Stärkekleister zu, säuert mit Schwefelsäure schwach an und fügt endlich zur Entdeckung des Jods etwas gelöstes salpetrigsaures Kali oder ein Tröpfchen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure zu. — Nachdem man die Erscheinungen genau beobachtet hat, prüft man dieselbe Flüssigkeit mit Chloroform oder Schwefel-

[1]) Die Salpetersäure kann beim gelinden Glühen des Rückstandes, §. 211. 2, wenn dieser organische Materien enthält, zerstört worden sein. Ist dies zu fürchten und die Salpetersäure in §. 211. 1 noch nicht gefunden, so behandelt man zu ihrer Nachweisung eine grössere Portion ungeglühten Rückstandes nach §. 211. 2 c. β aa (258).

kohlenstoff und Chlorwasser auf Brom nach dem im §. 157 angegebenen Verfahren.

bb. Die kleinere Portion prüft man auf Lithion.

Man erwärmt zu diesem Behufe den Rückstand, welcher 259
etwa vorhandenes Lithion als kohlensaures oder phosphorsaures Lithion enthalten muss, mit Wasser, fügt Salzsäure zu bis zur deutlich sauren Reaction, verdampft fast zur Trockne und mischt mit reinem Weingeist von 90 Proc.; hierdurch scheidet man den grössten Theil des Kochsalzes ab, während alles Lithion in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf, fügt ein wenig Eisenchlorid, dann Ammon in geringem Ueberschuss und ein wenig oxalsaures Ammon zu, lässt längere Zeit stehen, filtrirt die nun von Phosphorsäure und der letzten Spur Kalk befreite Flüssigkeit ab, verdampft sie zur Trockne, glüht gelinde, bis die Ammonsalze entwichen sind, behandelt den Rückstand mit etwas Chlorwasser (zur Entfernung des Jods und Broms) und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft zur Trockne, setzt etwas Wasser und (zur Abscheidung der Magnesia) fein zertheiltes Quecksilberoxyd zu, verdampft zur Trockne, glüht gelinde, bis alles Quecksilberchlorid entwichen ist, behandelt den Rückstand mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen und entzündet endlich den Weingeist. Brennt er mit carminrother Flamme, so ist Lithion zugegen. Zur bestätigenden Prüfung führt man es in phosphorsaures Lithion über (§. 92).

3. Sollte man in 1. (249) Ammon noch nicht deutlich gefunden haben, 260
so versetzt man eine grössere Menge Wasser mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und kocht in einer Retorte stark ein. Man fügt alsdann durch den Tubus aus frisch ausgeglühtem Kalkhydrat bereitete Kalkmilch im Ueberschuss zu, kocht, leitet die Dämpfe in einen ganz verdünnte Salzsäure enthaltenden Kolben, der von aussen durch Eis oder kaltes Wasser kalt zu erhalten ist, dampft schliesslich dessen Inhalt fast zur Trockne ein und prüft mit Kalkhydrat oder auch mittelst Platinchlorids auf Ammon.

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 212.

1. Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinig- 261
keiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden

löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ochers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus.

a. *Untersuchung des Filtrats.*

α. Man sättigt den grössten Theil des Filtrats fast mit kohlensaurem Natron, fügt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und lässt 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. — Hat sich nach dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, so filtrirt man denselben ab, wäscht ihn aus, übergiesst ihn mit Schwefelwasserstoffwasser, um einen etwaigen Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd nicht zu übersehen, und prüft ihn auf Baryt und Strontian, wie §. 211. 2. c. α. aa. (255) angegeben. Die von dem eben besprochenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kocht man mit schwefligsaurem Natron, wenn nöthig, unter Zusatz von etwas Salzsäure (die Flüssigkeit muss immer sauer bleiben), um das Eisenoxyd in Oxydul und etwaige Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln, erhitzt zuletzt, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist, und leitet in die Flüssigkeit einige Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases; dann lässt man die Flüssigkeit so lange an einem mässig warmen Orte stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist, und filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag ab. — Nach dem Auswaschen digerirt man denselben mit verdünnter Natronlauge und etwas Schwefelnatrium, filtrirt ab und versetzt die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so prüft man a. eine Probe desselben auf Arsen mittelst Cyankaliums und Soda im Kohlensäurestrom; b. den Rest behandelt man nach §. 190, um auch etwaige Spuren von Antimon und Zinn nicht zu übersehen.

Blieb beim Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Natronlauge und Schwefelnatrium ein Rückstand, so spritzt man denselben von dem Filter ab und kocht ihn mit sehr wenig verdünnter Salpetersäure, filtrirt ab, wäscht aus und prüft den Inhalt des Filters wie in (262) auf schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsauren Baryt und Strontian (letztere sind in Eisenchloridlösung löslicher als in Eisenchlorürlösung). Die salpetersaure Lösung versetzt man mit etwas reiner Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe schwefelsaures Bleioxyd. Zur Sicherstellung prüft man, ob derselbe, abfiltrirt und ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird. — Die von

etwaigem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit prüft man a. mit Ammon, b. mit Ferrocyankalium auf Kupfer.

Von der von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfil- 265
trirten Flüssigkeit nimmt man zunächst eine Probe, verdampft sie zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt und prüft die Lösung mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure; den Rest der von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit versetzt man in einem Kolben mit Salmiak, Ammon und gelblichem Schwefelammonium, verschliesst den bis zum Halse gefüllten, lässt ihn an einem mässig warmen Orte stehen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb, nicht mehr grünlich, erscheint, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. Man löst ihn alsdann in Salzsäure, scheidet durch Abdampfen die Kieselsäure ab, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt und prüft die Lösung auf Thonerde, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink nach §. 192. 1. — In der von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit weist man alsdann Kalk und Magnesia auf die gewöhnliche Weise nach.

β. Eine Probe der salzsauren Lösung versetzt man mit Chlorbaryum und lässt zwölf Stunden an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Schwefelsäure.

b. *Untersuchung des Rückstandes.* Derselbe besteht in der Regel aus 266
Kieselerde, Thon und organischen Materien, kann aber auch schwefelsauren Baryt und Strontian enthalten. Man kocht ihn zunächst mit Kali- oder Natronlauge, um die Kieselsäure zu lösen, und schmelzt alsdann den Rückstand mit kohlensaurem Natronkali unter Zusatz von ein wenig Salpeter. Den beim Auskochen mit Wasser bleibenden wohl ausgewaschenen Rückstand löst man in etwas Salzsäure, scheidet zunächst die hier noch vorhandene Kieselsäure ab, fügt zu der davon abfiltrirten salzsauren Lösung Ammon, filtrirt etwa gefällte Thonerde etc. ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde, löst ihn wieder in ganz wenig Wasser, unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure, und prüft auf Baryt und Strontian, wie oben §. 211. 2. c. α. aa. (255) angegeben.

2. Auf Fluor prüft man am besten eine besondere Portion des Ochers 267
oder Sinters. Man glüht denselben (bei welcher Gelegenheit sich auch organische Materien zu erkennen geben), rührt ihn dann mit Wasser an, setzt Essigsäure zu, bis zur sauren Reaction, verdampft, bis alle Essigsäure verjagt ist, und verfährt überhaupt genau nach §. 211. 2. b. (252).

3. Man kocht den Ocher oder Sinter andauernd mit concentrirter Kali- 268
oder Natronlauge und filtrirt ab.

a. Einen Theil des Filtrats säuert man mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den Niederschlag von Thonerde und Kieselsäurehydrat, der in der Regel entsteht, nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann eine Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist derselbe quellsatzsaures Kupferoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Ammon, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, und erwärmt. Entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd.

b. Im Falle man Arsen gefunden hat, verwendet man den Rest der alkalischen Flüssigkeit, um festzustellen, ob dasselbe im Sinter als arsenige oder als Arsensäure vorhanden ist (vergl. Seite 151 unten).

IV. Analyse der Acker- oder Walderde.

§. 213.

Wenn auf einem Boden eine Pflanze wächst, so muss der Boden auch alle diejenigen Stoffe enthalten, welche sich in der Pflanze finden, mit Ausnahme von denen, welche ihr durch Luft und Regen zugeführt worden sein können. Es gestattet uns somit die Beobachtung, dass auf einem Boden, z. B. in einem nackten Felsen, eine Pflanze wächst, deren Bestandtheile wir kennen, einen Schluss auf viele Bestandtheile des Bodens, sie erspart uns in mancher Beziehung eine qualitative Analyse.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann es ganz überflüssig erscheinen, die qualitative Analyse eines Bodens vorzunehmen, auf welchem Pflanzen noch wachsen können, denn die Aschen der Pflanzen enthalten bekanntlich fast immer dieselben Bestandtheile; ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich durch die abweichenden Mengenverhältnisse der einzelnen bedingt. — Nimmt man aber bei der qualitativen Analyse — so weit es durch Schätzung möglich ist — auch Rücksicht auf die Menge der einzelnen Bestandtheile und ferner auf den Zustand, in dem sie sich befinden, so kann eine solche, wenn sie mit einer mechanischen Trennung der Gemengtheile des Bodens und einer Prüfung der physikalischen Eigenschaften [1]) desselben verbunden wird, zur Beurtheilung der Bodenbeschaffenheit schon recht brauchbare Resultate liefern, was um so wichtiger ist, als zeitraubende quantitative Analysen für praktische Landwirthe schon ungleich schwieriger ausführbar sind.

[1]) In Bezug auf die mechanische Scheidung der Gemengtheile eines Bodens, auf die Prüfung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit vergleiche die „Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile von Franz Schulze." Journ. für prakt. Chemie. Bd. 47, S. 241, ferner den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 4. Auflage §. 258.

Da die Pflanzen nur lösungsfähige Bestandtheile aufzunehmen vermögen, so ist es von besonderer Wichtigkeit, bei der qualitativen Analyse darauf Rücksicht zu nehmen, welche schon durch reines Wasser gelöst werden [1]), welche zu ihrer Lösung einer Säure (in der Natur hauptsächlich der Kohlensäure) bedürfen, und welche andere endlich weder in Wasser noch in Säuren löslich sind, somit vorläufig der Pflanze Nahrungsstoffe noch nicht liefern können. — In Betreff der letzteren ist es dann weiter interessant, die Frage zu beantworten, ob die Bestandtheile leicht, schwer oder nicht verwitterbar sind und welche Producte sie dabei liefern [2]).

Um diese Gesichtspunkte möglichst zu berücksichtigen, muss man daher bei der Analyse einer Ackererde die schon in reinem Wasser, die nur in Säuren und die gar nicht löslichen Bestandtheile gesondert untersuchen. Die Prüfung auf organische Materien endlich erfordert ein besonderes Verfahren.

Die Untersuchung zerfällt demnach in folgende vier Abtheilungen.

1. Bereitung des Wasserauszugs und Untersuchung desselben.

§. 214.

Man verwendet hierzu etwa 2 Pfd. (1000 Grm.) der lufttrocknen 269
Erde. Die Bereitung eines klaren Wasserauszuges ist nicht ganz leicht, indem man, wenn man nach gewöhnlicher Weise die Erde mit Wasser digerirt oder kocht und dann filtrirt, nur zu bald inne wird, wie sehr der feine Thon diese Arbeit erschwert, da er erstlich die Poren des Filters

---

[1]) Seit es bekannt geworden, dass die Ackererde in ähnlicher Art wie die poröse Kohle die Eigenschaft besitzt, verdünnten Lösungen die gelösten Körper zu entziehen, hat sich die früher allgemein angenommene Vorstellung berichtigt, welche annahm, dass die in Wasser oder kohlensaurem Wasser löslichen Körper, sobald es im Boden an Lösungsmittel nicht fehle, im Boden frei circulirten. Wir wissen jetzt, dass dem nicht so ist, dass vielmehr die Ackererde an und für sich lösliche Körper mit einer gewissen Kraft bindet, und erschliessen daraus, dass im Wasserauszug einer Erde uns die Körper nicht geradezu entgegentreten, welche der Boden in für die Pflanzen unmittelbar verwendbarem Zustande enthält. — Am wenigsten aber dürfen wir erwarten, diese Stoffe im Wasserauszuge in demselben Verhältnisse zu einander zu finden, in welchem sie im Boden enthalten sind, denn die Erde wird diejenigen, in Betreff welcher ihrer Absorptionsfähigkeit Genüge geleistet ist, leicht abgeben, während sie die mehr oder weniger zurückhält, in Betreff welcher dies nicht der Fall ist. Können wir auch aus diesem Grunde der Untersuchung des Wasserauszugs der Ackererde nicht mehr ganz den Werth beilegen, den man ihr sonst zuerkannte, so ist es doch immerhin nützlich, sich darüber zu unterrichten, welche Stoffe ein Boden an Wasser factisch abgiebt. Aus diesem Grunde habe ich die Bereitung und Untersuchung des Wasserauszugs der Erde beibehalten.

[2]) Genaueres hierüber in meiner „Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten", Braunschweig bei F. Vieweg und Sohn, 1847. S. 485.

verstopft und zweitens fast immer, wenigstens im Anfang, das Filtrat trübt. — Am praktischsten erwies sich mir das folgende, zu diesem Behufe von Fr. Schulze (siehe die Anmerkung) vorgeschlagene Verfahren. Man verschliesst die Spitze mehrerer mittelgrossen Trichter mit kleinen Filterchen von grobem Löschpapier, befeuchtet diese, drückt sie an die Wände gut an und bringt dann die lufttrockne, nicht pulverisirte oder auch nur zerdrückte Erde (am besten ist es, wenn der grösste Theil derselben aus erbsen- bis wallnussgrossen Klössen besteht) in die Trichter, so zwar, dass dieselben nur etwa zu $^2/_3$ angefüllt werden. Man giesst nun destillirtes Wasser auf, so dass es über der Erde steht, giesst das erst ablaufende Filtrat, wenn es ein wenig trübe sein sollte, nochmals oben auf und lässt ruhig abtropfen, füllt die Trichter von Neuem mit Wasser und setzt dieses Auslaugen fort, bis die Filtrate dem Gewichte nach zwei bis drei Mal so viel betragen, als die angewandte Erde. Die Filtrate werden vereinigt und gemischt; von der mit Wasser erschöpften Erde aber ein Theil aufbewahrt.

a. Von der Wasserlösung verdampft man in einer Porzellanschale $^2/_3$ 27
vorsichtig bis zu starker Concentration, filtrirt eine Probe ab, prüft ihre Reaction, hebt einen Theil zur Prüfung auf organische Materien nach 4 auf, den Rest aber erwärmt man und fügt Salpetersäure zu. Gasentwickelung zeigt ein kohlensaures Alkali an. Man prüft alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor. — b. Den Rest der concentrirten Flüssigkeit bringt man sammt dem Niederschlage, der sich in der Regel bildet, in eine kleine Porzellan-, besser Platinschale, verdampft zur Trockne und erhitzt den bräunlichen Rückstand vorsichtig über der Lampe bis zur Zerstörung der organischen Materien. Bei Anwesenheit von salpetersauren Salzen findet hierbei je nach ihrer Menge ein stärkeres oder geringeres Verglimmen Statt. — c. Von dem gelinde geglühten Rückstande prüft man eine kleine Probe mit Soda in der Löthrohrflamme auf Mangan. — d. Den Rest erwärmt man mit Wasser, setzt etwas Salzsäure zu (Aufbrausen zeigt Kohlensäure), verdampft zur Trockne, erhitzt ein wenig stärker, um die Kieselsäure vollständig abzuscheiden, befeuchtet mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab. — Der ausgewaschene Rückstand enthält meist etwas Kohle, ferner ein wenig Thon (wenn der Wasserauszug nicht völlig klar war), endlich Kieselsäure. Um letztere zu erkennen, durchbohrt man die Spitze des Filters, spritzt den Rückstand durch, kocht mit kohlensaurer Natronlösung, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, wobei dieselbe zurückbleibt.

e. Von der salzsauren Lösung prüft man ein Theilchen mit Chlor- 27
baryum auf Schwefelsäure, ein zweites mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure, ein drittes mit Schwefelcyankalium auf Eisenoxyd, zum Rest setzt man (zur Ausscheidung der Phosphorsäure) einige

Tropfen Eisenchlorid, dann vorsichtig Ammon, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch, erwärmt ein wenig, filtrirt, schlägt aus dem Filtrat mit oxalsaurem Ammon den Kalk nieder und verfährt zur Nachweisung der Magnesia, des Natrons und Kalis genau nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse (§. 194).

f. Thonerde kommt nicht leicht in dem Wasserauszuge vor (Fr. Schulze 272
fand solche nie darin). Sollte man darauf prüfen wollen, so kocht man den in e erhaltenen Ammonniederschlag mit reiner Kali- oder Natronlauge, filtrirt und prüft das Filtrat mit Chlorammonium.

g. Von dem letzten Drittel des Wasserauszugs prüft man, falls man 273
Eisen gefunden hat, eine Probe mit Ferridcyankalium, eine andere mit Schwefelcyankalium, beide nach Zusatz von etwas Salzsäure, um sich über die Oxydationsstufe zu belehren, in der das Eisen vorhanden ist. — Den Rest des Wasserauszuges versetzt man mit ein wenig Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, und prüft den Rückstand durch Zumischen von Kalkhydrat auf Ammon.

2. Bereitung des Säureauszuges und Untersuchung desselben.

§. 215.

Von der durch Wasser möglichst erschöpften Erde (ein vollständiges 274
Auswaschen lässt sich meist gar nicht ausführen) erhitzt man etwa 50 Gramm mit mässig starker Salzsäure (Aufbrausen zeigt Kohlensäure) einige Stunden im Wasserbade und filtrirt. Mit der meist durch Eisenchlorid rothgelb gefärbten Flüssigkeit stellt man folgende Versuche an:

1. Ein Theilchen prüft man mit Schwefelcyankalium auf Eisenoxyd, 275
ein zweites mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul.
2. Eine kleine Probe prüft man mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, eine andere, nach Abscheidung der Kieselsäure, mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure.
3. Eine grössere Portion versetzt man mit Ammon bis zur Abstumpfung 276
der freien Säure, dann mit gelblichem Schwefelammonium, lässt in einem bis zum Halse gefüllten Kolben an einem warmen Orte stehen, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, filtrirt und prüft das Filtrat auf Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach dem gewöhnlichen Gange.
4. Den in 3 erhaltenen Niederschlag löst man in Salzsäure, verdampft 277
die Lösung zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt, filtrirt ab und prüft die Lösung nach §. 192. 2 (150) auf Eisen, Mangan, Thonerde und nöthigenfalls auch auf Kalk und

Magnesia, welche in Verbindung mit Phosphorsäure durch Schwefelammonium gefällt worden sein können.

5. Die in 4 erhaltene abgeschiedene Kieselsäure ist gewöhnlich durch organische Materie gefärbt. Man glüht sie daher, um sie rein zu erhalten.

6. Ist es von Interesse, zu untersuchen, ob der salzsaure Auszug Arsensäure, Kupferoxyd etc. enthält, so behandelt man den Rest der Lösung zuerst mit schwefligsaurem Natron, dann mit Schwefelwasserstoff, wie es in §. 223. 1 u. 2 angegeben ist.

7. Auf Fluor prüft man, sofern man es aufsuchen wollte, am besten eine neue Portion geglühter Erde nach §. 205. 3 (230).

3. Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen anorganischen Bestandtheile.

§. 216.

Beim Erwärmen mit Salzsäure (§. 215 [274]) bleibt immer noch der grösste Theil der Erde ungelöst. Will man auch diesen einer chemischen Untersuchung unterwerfen, so wäscht man ihn aus, trocknet ihn, trennt durch Sieben die gröberen Steine und Steinchen von dem Thon und Sand, scheidet wohl auch noch die beiden letzteren durch Schlammen und unterwirft schliesslich die einzelnen Gemengtheile dem Gange der Analyse, welchen wir oben für die Silicate kennen gelernt haben (§. 203).

4. Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens [1]).

§. 217.

Die organischen Bestandtheile des Bodens, welche auf seine Fruchtbarkeit sowohl durch ihre physikalische, als durch ihre chemische Wirkung einen so grossen Einfluss üben, sind theils Pflanzentheile mit noch erkennbarer Structur (Strohtheile, Wurzeln, Unkrautersamen etc.), theils Pflanzenverwesungsproducte, welche gewöhnlich unter dem Namen Humus zusammengefasst werden, aber ihren Bestandtheilen und Eigenschaften nach von mannigfaltiger Art sind, je nachdem sie aus der Verwesung stickstoffhaltiger oder stickstofffreier Pflanzenstoffe hervorgegangen, — ohne oder unter Mitwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden entstanden, — und in ihren Umsetzungsprocess erst eingetreten, oder aber darin schon weiter fortgeschritten sind. — Alle diese Bestandtheile zu sondern, wäre eine äusserst schwierige und noch dazu wenig lohnende Arbeit; man kann sich daher bei der qualitativen Analyse einer Erde in

[1]) Vergl. in Betreff derselben meine Chemie für Landwirthe etc. §. 282 bis §. 285.

Betreff ihrer organischen Bestandtheile sehr wohl mit folgenden Versuchen begnügen.

a. *Untersuchung der in Wasser löslichen organischen Substanzen.*

Man verdampft die in §. 214. a. (270) zu dem vorliegenden Zwecke 280
aufbewahrte Probe im Wasserbade zur völligen Trockne, und behandelt den Rückstand mit Wasser. Die in Verbindung mit Basen in Lösung gewesene Ulmin-, Humin- und Geïnsäure bleiben ungelöst, während sich Quellsäure und Quellsatzsäure in Verbindung mit Ammon lösen; wie man die letzteren nachweist, ist §. 212. 3. (268) angegeben.

b. *Behandlung mit kohlensaurem Alkali.*

Von der mit Wasser erschöpften Erde trocknet man eine Portion, 281
trennt durch Absieben die Stroh-, Wurzel- etc. Theilchen sammt den Steinchen von der feineren Erde, digerirt letztere bei 80 bis 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Scheiden sich braune Flocken aus, so rühren dieselben von Ulmin-, Humin- oder Geïnsäure her. Je mehr Ulminsäure zugegen ist, um so heller braun, je mehr Humin- oder Geïnsäure vorhanden ist, um so dunkler braun ist der Niederschlag.

c. *Behandlung mit kaustischem Alkali.*

Die in b. mit kohlensaurer Natronlauge ausgezogene und mit Wasser 282
ausgewaschene Erde kocht man mit Kalilauge einige Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt und wäscht aus. Die braune Flüssigkeit behandelt man wie in b. Die hier ausgeschiedenen Humussäuren (Ulmin- und Huminsäure) sind erst durch das Kochen mit Kalilauge aus Ulmin und Humin entstanden.

V. Auffindung anorganischer Körper bei Gegenwart von organischen.

§. 218.

Wie sehr die Auffindung anorganischer Körper durch die Gegenwart färbender, schleimiger etc. organischer Stoffe erschwert werde, und dass man jene oft erst nach vollständiger Zerstörung der letzteren bewerkstelligen könne, begreift sich leicht, wenn man bedenkt, dass man in dunkelgefärbten Lösungen keine Färbungen oder Niederschläge wahrnehmen, schleimige Flüssigkeiten nicht filtriren kann etc. — Da man nun, sowohl bei Untersuchung von Arzneistoffen, als auch namentlich dann,

[illegible]

[illegible] zu zerbrechen und mit Hilfe der Schlauchen [illegible] zu kreisen [illegible] Stücke zer[illegible] Lagen zur Unterstützung [illegible] Kompresse vor (Lange, Le[illegible] so zeitraubenden und mit [illegible] Stücke und verwende[illegible] Unterstützung.

---

*) Das [illegible] Verfahren ist im Wesentlichen das, welches ich 1844 [illegible] mit Zell und L. v. Basso ausgearbeitet und veröffentlicht habe, vergl. Ar[illegible] Chem. und Pharm. Bd. 49, S. 308. Dasselbe habe ich seither in sehr h[illegible] Fällen angewendet und unter meinen Augen anwenden lassen; es hat sich [illegible] bewährt.

ıren zerfällt in folgende Abtheilungen [1]):

rbung und Auflösung.

der Porzellanschale befindlichen Substanzen, deren Menge 290
4 bis 8 Unzen (120 — 240 Grm.) betragen mag, fügt man so
:säure, dass ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Ge-
enen trocknen Substanzen etwa gleichkommt oder etwas
ıd ferner so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz
Breies bekommt. Die Schale wird hierauf im Wasserbade
n Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren
Kali in Portionen von etwa einer halben Drachme (2 Grm.)
en Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb,
gen und dünnflüssig geworden ist. Wenn man diesen Punkt
, so setzt man nochmals eine Portion chlorsauren Kalis hinzu
die Schale alsdann aus dem Wasserbade. Nach völligem
ringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf
es Seihetuch oder ein weisses Filter, lässt die Flüssigkeit völlig
ınd stellt sie einstweilen bei Seite. Den Rückstand, welchen
nen will, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, trocknet den-
ıd hebt ihn, deutlich bezeichnet, zu weiterer Untersuchung nach
3 (303) auf. Das Waschwasser verdampft man im Wasserbade
bis 4 Unzen (etwa 100 Grm.), vereinigt diese Flüssigkeit sammt
arin etwa entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate, fügt
noch immer sehr sauren Flüssigkeit unter Umrühren so lange eine
ng von schwefligsaurem Natron, bis der Geruch der schwefligen
merklich hervortritt, und erhitzt alsdann nochmals, etwa eine Stunde
gelinde im Wasserbade, bis der Ueberschuss der schwefligen Säure
gt ist.

ehandlung der Auflösung mit Schwefelwasserstoff 291
(Abscheidung vorhandenen Arsens als Arsensulfür, beziehungsweise
Abscheidung aller Metalle der fünften und sechsten Gruppe als
Schwefelmetalle).

Die nach 1 erhaltene, etwa dreimal so viel als die angewendete Salz-
re betragende Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten in ein
cherglas, leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewa-
ıenen Schwefelwasserstoffgases hindurch, spült die Gasleitungsröhre
it etwas Ammon ab, vereinigt die erhaltene ammonhaltige Lösung mit
er Hauptflüssigkeit und stellt das dieselbe enthaltende Glas, mit Druck-
apier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mässig warmen (30° C.)

[1]) Dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien genommen werden dürfen, von denen man überzeugt sein kann, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen sind, versteht sich von selbst.

Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthält. — Filtrat und Waschwasser dampft man etwas ein, versetzt sie in einem Kolben von geeigneter Grösse mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann mit Schwefelammonium, verstopft den fast angefüllten Kolben fest und lässt ihn bis zu weiterer Prüfung nach §. 223. 9. (307) einstweilen stehen.

3. Reinigung des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlages. 29

Den in 2 erhaltenen Niederschlag, welcher ausser organischen Materien alles etwa vorhandene Arsen als Arsensulfür, wie überhaupt alle etwa vorhandenen Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefelmetalle enthalten muss, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porzellanschale völlig, fügt tropfenweise reine, namentlich auch chlorfreie, rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist, und verdampft alsdann im Wasserbade zur Trockne. Zu dem Rückstande setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmässiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2 bis 3 Stunden im Wasserbade, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur mässiger Hitze (170° C.) im Luft-, Sand- oder Oelbade, bis die verkohlte Masse eine bröcklige Beschaffenheit annimmt und eine kleine (später wieder zum Ganzen zu setzende) Probe, mit Wasser vermischt, eine nach dem Absitzen farblose, nicht aber eine bräunliche, Flüssigkeit liefert. Sollte dieser Zustand nicht eintreten, sollte der Rückstand vielmehr eine braune ölige Flüssigkeit darstellen, so fügt man einige Stückchen reines schwedisches Filtrirpapier zu und setzt alsdann das Erhitzen fort. — Beobachtet man diese Regeln, so wird der beabsichtigte Zweck — Zerstörung der organischen Substanzen, ohne Verlust irgend eines Metalles — stets sicher und vollständig erreicht. — Den Rückstand erwärmt man mit einer Mischung von 8 Thln. Wasser und 1 Thle. Salzsäure im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem destillirten Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zusetzt, vollständig aus und vereinigt die nöthigenfalls durch Abdampfen concentrirten Waschwasser mit dem Filtrat.

Den ausgewaschenen kohligen Rückstand, welchen ich II. nenne, trocknet man und hebt ihn genau bezeichnet bis zu weiterer Untersuchung nach §. 223. 8. b. (304) auf.

4. Vorläufige Prüfung auf Arsen und auf andere Metallgifte der fünften und sechsten Gruppe (zweite Fällung mit Schwefelwasserstoff). 2

Von der in 3. erhaltenen wasserhellen Flüssigkeit, welche alles etwa

vorhandene Arsen als arsenige Säure enthält, auch Zinn, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Wismuth und Cadmium enthalten kann, wird zunächst eine kleine Probe mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon mit etwas Ammon vorsichtig und allmählich übersättigt und beobachtet, ob hierbei ein Niederschlag entsteht oder nicht. Nachdem diese Frage entschieden ist, säuert man die Probe mit Salzsäure an, wodurch sich ein durch Ammon etwa entstandener Niederschlag wieder löst, mischt die Probe wieder zu der Hauptflüssigkeit und behandelt dieselbe genau nach der in 2. angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff. — Es können hierbei drei verschiedene Fälle eintreten, welche genau zu unterscheiden sind.

a. *Es entsteht durch Schwefelwasserstoff längere Zeit hindurch kein Niederschlag*, aber beim Stehen scheidet sich ein geringer von weisser oder gelblich-weisser Farbe ab. — In dem Falle sind aller Wahrscheinlichkeit nach keine Metalle der fünften und sechsten Gruppe zugegen. — Nichtsdestoweniger behandelt man, um auch die geringsten Spuren von Arsen etc. nicht zu übersehen, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag nach 5. 294

b. *Es entsteht ein rein gelber Niederschlag* von der Farbe des Arsensulfürs. — Man nimmt ein kleines Theilchen der Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage, setzt etwas Ammon zu und schüttelt, ohne zu erwärmen, eine Zeit lang. Löst sich der Niederschlag leicht und — bis auf eine Spur Schwefel — vollständig auf, und ist bei der in 4. vorgenommenen Prüfung einer Probe durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag entstanden, so ist Arsen und kein anderes Metall zugegen (wenigstens ist von einem anderen Metall, Zinn oder Antimon, keine bemerkenswerthe Menge vorhanden). Man versetzt die Auflösung der kleinen Probe in Ammon mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, fügt die so angesäuerte Probe wieder zu der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach 5. — Löst sich dagegen der Niederschlag in Ammon nicht oder nur unvollständig, oder ist bei der Prüfung in 4. durch kohlensaures Ammon ein Niederschlag entstanden, so hat man Grund anzunehmen, dass ein anderes Metall, vielleicht neben Arsen, vorhanden ist. Man setzt zu der Probe im Röhrchen ebenfalls Salzsäure bis zur sauren Reaction, vereinigt diese Probe wieder mit der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach 6. 295

c. *Es entsteht ein Niederschlag von anderer Farbe.* — Man muss alsdann annehmen, dass andere Metalle, vielleicht neben Arsen, vorhanden sind. Man verfährt nach 6. 296

5. Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschlages, wenn man nach 4. b. (295) Grund hat, darin nur Arsen anzunehmen. — Gewichtsbestimmung des Arsens.

Sobald die nach 4. gefällte Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, filtrirt man den gelben Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn vollständig aus, übergiesst ihn noch feucht auf dem Filter mit Ammonflüssigkeit, wäscht das Filter (auf dem in diesem Falle ausser etwas Schwefel nichts Ungelöstes geblieben sein kann) mit verdünntem Ammon vollständig aus, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porzellanschälchen im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100°, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt, und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, dass der Rückstand aus vollkommen reinem Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,8049 arsenige Säure oder 0,6098 Arsen in Rechnung gebracht. Mit dem Rückstand im Schälchen verfährt man sodann nach 7.

6. Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschlages, wenn man nach 4. b. (295) oder nach 4. c. (296) Grund hat, darin ein anderes Metall — vielleicht neben Arsen — zu vermuthen. Trennung der Metalle von einander. — Gewichtsbestimmung des Arsens.

Liegen Gründe vor, in der nach 4. gefällten Flüssigkeit andere Metalle, vielleicht neben Arsen, zu vermuthen, so filtrirt man, sobald die Fällung mit Schwefelwasserstoff vollständig beendigt, und der Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist, den Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn vollständig aus, durchbohrt die Spitze des Filters, spritzt den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser vollständig in ein untergestelltes Kölbchen ab, fügt zu der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, erst Ammon, dann etwas gelbliches Schwefelammonium, lässt einige Zeit in gelinder Wärme digeriren und filtrirt alsdann, sofern ein unlöslicher Niederschlag geblieben ist, diesen ab. Der *Niederschlag*, den ich III. nennen will, wird ausgewaschen, mit Wasser vom durchbohrten Filter abgespritzt und wohl bezeichnet zur weiteren Untersuchung nach 223. 8. c (305) aufbewahrt. — Das Filtrat dagegen verdampft man sammt den Waschwassern in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit etwas reiner und chlorfreier rauchender Salpetersäure, verdampft diese ziemlich vollständig und fügt dann, wie dies C. Meyer zuerst empfohlen hat, in kleinen Portionen eine Lösung von reinem kohlensauren Natron zu, bis dieses vorherrscht. Nun mischt man noch ein Gemenge von 1 Thl. kohlensaurem und 2 Thln. salpetersaurem Natron in genügender, aber auch nicht zu grosser Menge zu, verdampft zur

Trockne und erhitzt den Rückstand sehr allmählich bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten zieht man mit kaltem Wasser aus. Bleibt ein Rück- 299
stand, so filtrirt man denselben, ich will ihn IV. nennen, ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser aus und hebt ihn zur weiteren Untersuchung nach §. 223. 8. d (306) auf. Die Lösung, worin alles Arsen als arsensaures Natron enthalten sein muss, mischt man mit der durch Abdampfen des Waschwassers erhaltenen alkoholfreien Flüssigkeit, säuert mit reiner verdünnter Schwefelsäure allmählich und vorsichtig stark an, verdampft in einer kleinen Porzellanschale, prüft die stark eingeengte Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure, ob die Menge der letzteren hingereicht hat, alle Salpetersäure und salpetrige Säure auszutreiben, und erhitzt zuletzt vorsichtig, bis schwere Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zu entweichen beginnen. — Man fügt alsdann nach dem Erkalten etwas einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure in Wasser zu, erwärmt, bis der Ueberschuss der letzteren entwichen ist, verdünnt nöthigenfalls mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ist Arsen zugegen, so entsteht ein gelber Niederschlag. Man filtrirt ihn, sobald er sich vollständig abgesetzt und die Flüssigkeit ihren Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, ab, wäscht ihn aus, löst ihn in Ammon und verfährt mit der Lösung zur Gewichtsbestimmung des Arsens nach 5 (297).

7. Reduction des Schwefelarsens.

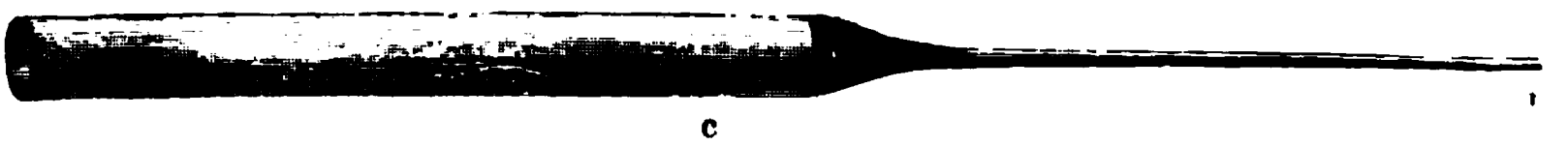
Auf die Darstellung des metallischen Arsens aus dem Schwefelarsen, 300
welche den Schlussstein des Beweises von der Anwesenheit des Arsens liefern soll, muss die grösste Sorgfalt verwendet werden. — Man bedient sich hierzu am sichersten und besten der in §. 131. 12 (S. 145) empfohlenen Methode, d. h. man schmelzt die mit Cyankalium und Soda gemengte Arsenverbindung im langsamen Kohlensäurestrom. Dieses Verfahren ist gerade deshalb für gerichtliche Fälle so geeignet, weil es neben dem Vorzug grosser Genauigkeit sichere Gewähr gegen jede Verwechselung des Arsens mit einem anderen Körper (namentlich Antimon) bietet.

Zur Reduction kann man geradezu das erhaltene Schwefelarsen verwenden. Man nimmt aber wo möglich nicht die ganze Menge des in dem Schälchen enthaltenen, durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung gewonnenen Rückstandes, sondern nur einen Theil derselben, um die Reduction nöthigenfalls mehrmals wiederholen zu können. — Ist der Rückstand so gering, dass man Theilchen desselben nicht wohl herausnehmen kann, so löst man denselben in einigen Tropfen Ammon, fügt ein Paar Körnchen kohlensaures Natron zu, verdampft unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verwendet zur Reduction Theilchen dieser Masse.

Otto [1]) empfiehlt, nicht das Schwefelarsen, sondern die daraus zu erhaltende Arsensäure der Reduction mit Cyankalium zu unterwerfen. Man dampft, nach ihm, über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen, weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt zerriebenes kohlensaures Natron hinzu, so dass eine alkalische Masse entsteht, und trocknet diese im Schälchen unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen. Diese Masse ist dann trefflich zur Reduction geeignet. — Ich kann diesen Ausspruch Otto's vollkommen bestätigen, doch will ich nochmals nachdrücklich darauf aufmerksam machen, dass der Rückstand schlechterdings keine Spur von Salpetersäure oder salpetersaurem Salz mehr enthalten darf, widrigenfalls beim Glühen mit Cyankalium eine Verpuffung entstehen und der Versuch misslingen würde.

Nach beendigter Operation schneidet man die Reductionsröhre bei *c* ab, hebt den vorderen, den Arsenspiegel enthaltenden Theil auf, den

Fig. 30.



hinteren aber übergiesst man in einem Cylinder mit Wasser, filtrirt nach dem Aufweichen der Salzmasse die Lösung ab, versetzt letztere mit Salzsäure, bis sie sauer ist, leitet noch etwas Schwefelwasserstoff ein und beobachtet ob hierdurch ein Niederschlag entsteht. — Hat man das Schwefelarsen als solches reducirt, so wird in der Regel ein geringer gelber Niederschlag entstehen; wären Antimonspuren zugegen gewesen, so würde der Niederschlag orangefarben und in kohlensaurem Ammon unlöslich sein. — Nachdem alle löslichen Salze der geschmolzenen Masse ausgezogen sind, untersucht man den vielleicht gebliebenen metallischen Rückstand nach §. 133. 1. auf Zinn- und Antimon-Spuren (denn nur Spuren dieser beiden Metalle können sich, wenn man das angegebene Verfahren genau befolgt hat, hier vorfinden). Sollten dieselben irgend erheblich sein, so müsste in Betreff der Gewichtsbestimmung des Arsens eine entsprechende Correction vorgenommen werden.

---

[1]) Anleitung zur Ausmittelung der Gifte von Dr. Fr. Jul. Otto. S. 36.

8. Untersuchung der aufbewahrten Rückstände auf anderweitige Metalle der fünften und sechsten Gruppe.

a. Rückstand I, vergl. §. 223. 1. (290). 303

Derselbe kann namentlich Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd, möglichenfalls auch Zinnoxyd enthalten.

Man äschert denselben in einer Porzellanschale ein, verbrennt die Kohle mit Hülfe von etwas salpetersaurem Ammon, zieht den Rückstand mit Wasser aus, trocknet den unlöslichen Rückstand und schmelzt ihn mit Cyankalium in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten erschöpft man die Masse mit Wasser, erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure und verfährt überhaupt nach §. 179.

b. Rückstand II, vergl. §. 223. 3 (292). 304

Der bei der Reinigung des rohen Schwefelwasserstoffniederschlages mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhaltene kohlige Rückstand, welcher namentlich Blei, Quecksilber und Zinn, aber auch Wismuth und Antimon enthalten kann, wird mit Königswasser andauernd erhitzt. Nach dem Abfiltriren wäscht man den Rückstand mit Wasser aus, dem man etwas Salzsäure zugefügt hat. — Das durch die Waschwasser verdünnte Filtrat behandelt man mit Schwefelwasserstoff und untersucht einen etwa entstehenden Niederschlag nach §. 189; den in Königswasser unlöslichen Rückstand äschert man ein, schmelzt die Asche mit Cyankalium und verfährt mit der Schmelze wie in 8. a (303).

c. Rückstand III, vergl. §. 223. 6 (298). 305

Der in Schwefelammonium unlösliche Niederschlag ist auf die Metalle der Gruppe V nach §. 191 zu prüfen.

d. Rückstand IV, vergl. §. 223. 6 (299). 306

Derselbe kann Zinn und Antimon, auch wohl Kupfer enthalten. Man behandelt denselben nach §. 190. 2. b (123). Wenn er schwarz (kupferoxydhaltig) gewesen sein sollte, so behandelt man die reducirten Metalle nach §. 179.

9. Untersuchung des aufbewahrten Filtrates auf Metalle der vierten und dritten Gruppe, namentlich auf Zink und Chrom.

a. Die in §. 223. 2. (291) vom Schwefelwasserstoffniederschlage 307
abfiltrirte Flüssigkeit ist oben bereits mit Schwefelammonium versetzt worden. Hierdurch wird in der Regel ein Niederschlag

entstanden sein, welcher aus Schwefeleisen und phosphorsaurem Kalk besteht, aber auch Schwefelzink enthalten kann. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus, löst ihn durch Erwärmen mit Salzsäure auf, kocht mit Salpetersäure, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, fügt nöthigenfalls noch so viel Eisenchlorid zu, dass in einer Probe kohlensaures Natron einen bräunlich-gelben Niederschlag giebt, neutralisirt fast mit kohlensaurem Natron, fällt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt den alles Eisenoxyd und alle Phosphorsäure enthaltenden Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, fällt mit verdünnter Schwefelsäure den Baryt aus, filtrirt, macht mit Ammon alkalisch und fällt etwaiges Zink mit Schwefelammonium. — Wie der Niederschlag weiter geprüft werden kann, ist aus §. 105 bekannt.

b. Die in 9. a. (307) von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird in der Regel alles etwa anwesende Chrom enthalten, weil das Chromoxyd aus einer organische Materien enthaltenden Lösung durch Schwefelammonium nicht gefällt wird. Wollte man es nachweisen, so wäre die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen, der Rückstand zu glühen, der feuerbeständige Theil desselben mit 3 Thln. Salpeter und 1 Thle. kohlensaurem Natron zu mengen und in einen mässig glühenden Tiegel einzutragen. Kocht man die erkaltete Masse mit Wasser, so erscheint, bei Anwesenheit von Chrom, die Flüssigkeit gelb von chromsaurem Alkali. In Betreff weiterer Nachweisung vergl. §. 138. b.

II. Verfahren zur Ausmittelung der Blausäure.

§. 224.

Hat eine wirkliche oder muthmaassliche Vergiftung mit Blausäure stattgefunden, und soll diese aus Speisen oder dem Inhalte eines Magens abgeschieden und nachgewiesen werden, so ist es vor Allem nöthig, rasch zu handeln, da die Blausäure als ein leicht zersetzbarer Körper sich sonst zerlegen kann. Die Zersetzung erfolgt übrigens doch nicht so gar schnell und namentlich dauert es längere Zeit, bis sich alle Blausäure zersetzt hat [1]).

---

[1]) So gelang es mir, aus dem Magen eines Mannes, der sich bei heisser Sommerwitterung mit Blausäure vergiftet hatte, und dessen Eingeweide mir erst nach 36 Stunden zur Untersuchung übergeben wurden, noch eine beträchtliche Menge Blausäure abzuscheiden; — ebenso liess sich in dem mit dem Blute vereinigten Mageninhalte eines Hundes, welcher mit einer ganz geringen Menge officineller Blausäure vergiftet worden war, dieselbe noch nachweisen, nachdem derselbe 24 Stunden bei heisser Sommerwitterung gelegen hatte.

Wenngleich sich nun die Blausäure schon mit ziemlicher Gewissheit, selbst bei kleinen Mengen, durch den Geruch erkennen lässt, so kann dies doch niemals als hinlänglicher Beweis ihrer Anwesenheit gelten. Man muss sie vielmehr stets abscheiden und in bekannte Verbindungen überführen, um den Beweis vollständig zu liefern.

Die im Folgenden angegebene Methode beruht auf der Destillation der angesäuerten Masse und der Nachweisung der Blausäure im Destillate. — Da nun die nicht giftigen Salze, Ferro- oder Ferridcyankalium, dieser Operation unterworfen, ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat liefern, so muss man — wie Otto treffend bemerkt — zunächst prüfen, ob nicht etwa eines dieser Salze zugegen ist. — Man rührt zu dem Ende eine kleine Portion der zu untersuchenden Masse mit Wasser an, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft eine Probe desselben mit Eisenchlorid, eine zweite mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht weder in der einen noch in der anderen ein blauer Niederschlag, oder eine blaue Färbung, so sind lösliche Ferro- oder Ferridcyanverbindungen nicht zugegen, und man kann mit voller Beruhigung den folgenden Weg einschlagen.

Man prüft zunächst die Reaction der zu untersuchenden, nöthigenfalls mit Wasser angerührten Masse, fügt, falls sie nicht schon stark sauer ist, so viel Weinsteinsäurelösung zu, bis Lackmus stark geröthet wird, bringt das Ganze in eine Retorte, befestigt dieselbe so, dass ihr Bauch in einem eisernen oder kupfernen Kessel sich befindet, ohne den Boden zu berühren, welchen man übrigens der Vorsicht halber mit einem Tuche bedeckt, füllt den Kessel mit einer Chlorcalciumlösung und erhitzt diese, so dass der Inhalt der Retorte, deren Hals man aufwärts richtet, in ein gelindes Sieden kommt. Die übergehenden Dämpfe leitet man mit Hülfe einer gut eingepassten, in ganz stumpfem Winkel gebogenen Röhre durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einem kleinen tarirten Kölbchen auf. Sobald etwa ein Loth überdestillirt ist, nimmt man das erste Kölbchen weg und ersetzt es durch einen ebenfalls tarirten etwas grösseren Kolben. 310

Man wägt nun das erste Destillat und prüft dasselbe wie folgt:

a. Ein Viertel versetzt man mit etwas Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, fügt eine kleine Menge Eisenvitriollösung, der man ein wenig Eisenchlorid zugemischt hat, hinzu, digerirt einige Minuten in sehr gelinder Wärme und übersättigt endlich mit Salzsäure. Entsteht ein blauer Niederschlag, so ist relativ viel, entsteht eine blaugrüne Lösung, aus der sich bei längerem Stehen blaue Flöckchen abscheiden, so ist relativ wenig Blausäure in dem Destillate. 311

b. Ein Viertel behandelt man nach §. 155. 7, um die Blausäure in die Form von Schwefelcyaneisen überzuführen. — Da aber das Destillat leicht Essigsäure enthalten kann, so versäume man nicht, zuletzt 312

noch etwas mehr Salzsäure zuzufügen, um dem schädlichen Einfluss des essigsauren Ammons zu begegnen.

c. Hat man durch die Versuche a und b die Gegenwart der Blausäure erwiesen, und soll nun auch deren Menge annäherungsweise bestimmt werden, so destillirt man zunächst weiter, so lange noch eine blausäurehaltige Flüssigkeit übergeht, vereinigt die Hälfte des Inhalts der zweiten Vorlage mit der noch vorhandenen Hälfte des erst übergegangenen Destillats, versetzt die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, sodann mit Ammon bis zum Vorwalten, endlich mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, lässt den entstandenen Niederschlag sich setzen, filtrirt ihn auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn aufs Vollständigste bei 100° C. und wägt ihn. — Man glüht ihn hierauf in einem Porzellantiegelchen, zur Zerstörung des Cyansilbers, schmelzt den Rückstand mit kohlensaurem Natronkali (zur Zersetzung etwa beigemengten Chlorsilbers), kocht die Masse mit Wasser, filtrirt, fällt das Filtrat, nach Ansäuerung mit Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd, bestimmt das Gewicht des etwa niedergefallenen Chlorsilbers und zieht es von dem Gesammtgewicht des Chlor- und Cyansilbers ab. Aus der Differenz ergiebt sich alsdann die Menge des letzteren; multiplicirt man das Cyansilber mit 0,2017, so findet man die Menge der ihm entsprechenden wasserfreien Blausäure, und multiplicirt man diese wiederum mit 2 (es wurde ja nur $^1/_2$ zur Bestimmung verwendet), so erfährt man die Quantität der im Ganzen vorhanden gewesenen Blausäure.

Statt dieses indirecten Verfahrens kann man auch folgendes directe wählen: Man bringt die zur Quantitätsbestimmung der Blausäure bestimmte Hälfte des Destillates mit gepulvertem Borax in eine Retorte, destillirt bis auf einen kleinen Rest ab und bestimmt im Destillat die Blausäure als Cyansilber. Chlorwasserstoffsäure kann in diesem Destillate nicht mehr enthalten sein, da dieselbe durch das Natron des Boraxes zurückgehalten worden ist (Wackenroder).

III. Verfahren zur Ausmittelung des Phosphors.

§. 225.

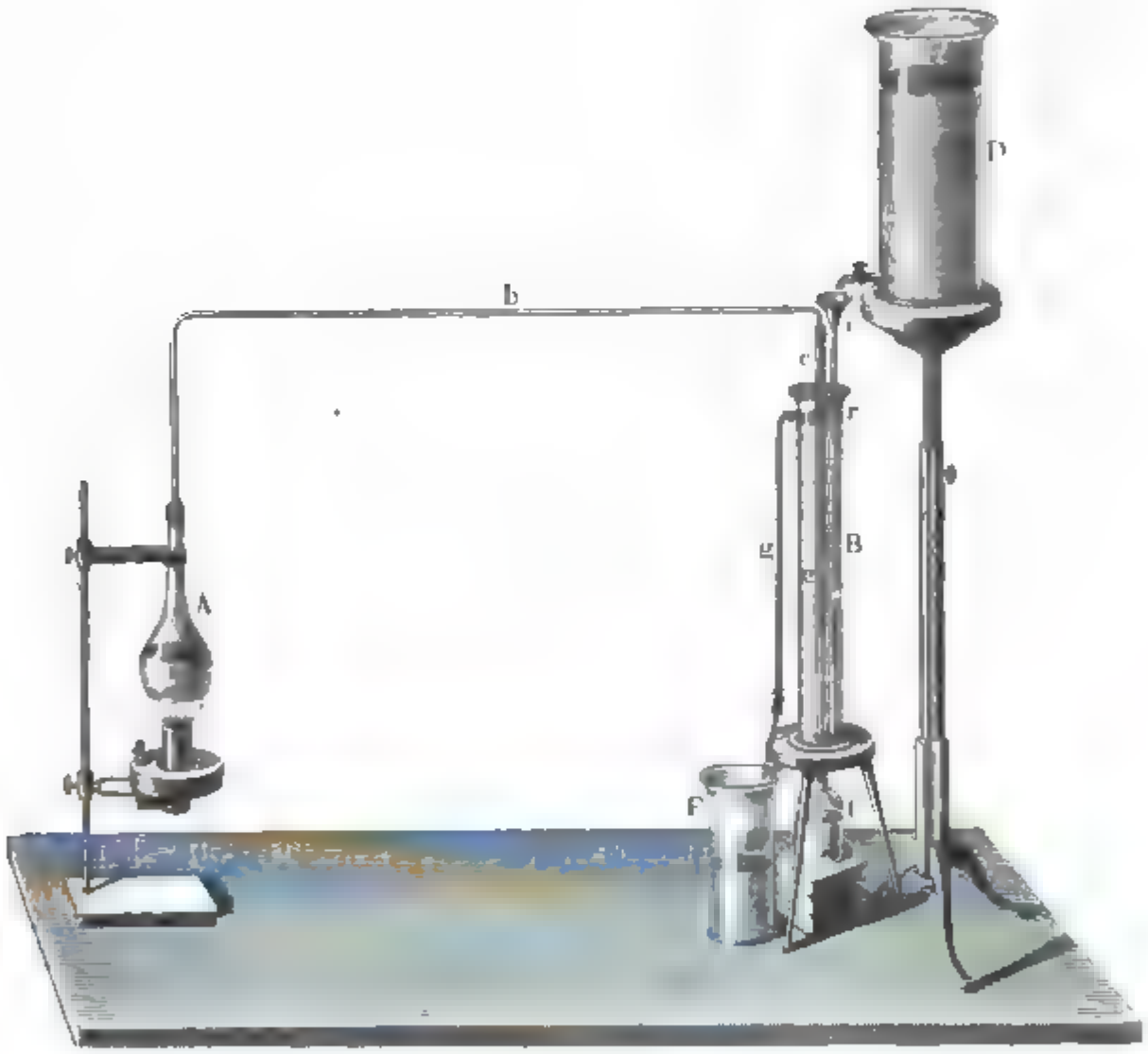
Seitdem der Phosphorbrei zur Vertilgung der Mäuse etc. in Gebrauch gekommen, auch die giftige Wirkung der Zündmasse der Streichhölzchen genugsam bekannt geworden ist, hat es an Versuchen nicht gefehlt, den Phosphor zum Giftmorde zu verwenden. Es wird daher dem Chemiker zuweilen die Aufgabe gestellt, Phosphor im Mageninhalte oder in Speisen nachzuweisen. Dass hierbei sein ganzes Augen-

merk darauf gerichtet sein muss, den Phosphor in freiem Zustande abzuscheiden oder solche Reactionen hervorzurufen, welche auf die Anwesenheit freien Phosphors schliessen lassen, liegt nahe, da ja das Auffinden von Phosphor in Form phosphorsaurer Salze ohne alle Bedeutung sein würde, insofern solche in Thier- und Pflanzen-Organismen stets vorkommen.

E. Mitscherlich [1]) empfiehlt die im Nachstehenden beschriebene 316
Methode als die einfachste und beste [2]).

Man versetzt die zu prüfende Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* der Destillation. Mit

Fig. 31.



dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *b* in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohre *ccc*, welches durch den Boden des Cylinders *B*, worin es mit einem Kork befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss *C* mündet. Aus dem Gefässe *D* lässt man durch einen Hahn

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 66. S. 238.

[2]) Ich habe dieselbe bei vorgenommener Prüfung in allen Beziehungen bewährt gefunden.

kaltes Wasser in den Trichter *i* fliessen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes *B* ruht; das erwärmte Kühlwasser fliesst durch *g* ab.

Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man im Dunkeln da, wo die Wasserdämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man fünf Unzen einer Masse zur Destillation verwendet, die nur $^1/_{40}$ Gran Phosphor, also nur $^1/_{100000}$ Phosphor enthält, über drei Unzen abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten Statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr rasch ein. Terpentinöl verhindert das Leuchten dauernd.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfliesst, findet man Phosphor-Kügelchen. Fünf Unzen einer Masse, welche $^1/_3$ Gran Phosphor enthielt, gaben Mitscherlich so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hingereicht hätte, sie als Phosphor zu erkennen. Bei forensischen Analysen würde man sie zunächst mit Alkohol abwaschen, dann wägen. Ein Theilchen kann alsdann näher geprüft werden, ob es auch sicher Phosphor ist, der Rest wird sammt einem Theile der Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, dem auszustellenden Gutachten beigefügt.

3. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, von Düngern etc. (Aschenanalyse.)

§. 226.

A. Darstellung der Asche.

Zum Zwecke einer qualitativen Analyse genügt es, eine kleinere Quantität der auf ihre unorganischen Bestandtheile zu untersuchenden, aufs Sorgfältigste gereinigten Substanz einzuäschern. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Muffel von Thon, kann aber auch ganz gut in einem schief gestellten hessischen Tiegel, unter Umständen auch in einer kleinen Porzellan- oder Platinschale, ausgeführt werden. Die Hitze muss stets gemässigt sein, damit nicht einzelne Bestandtheile, namentlich Chlormetalle, sich verflüchtigen. Es ist nicht immer nothwendig, das Glühen so lange fortzusetzen, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei Aschen-

welche viel schmelzbare Salze enthalten, z. B. bei der Asche der Rübenmelasse, ist es vielmehr besser, nach dem vollständigen Verkohlen die Masse mit Wasser auszukochen und den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand alsdann weiter einzuäschern. — Ausführlich ist dieser Gegenstand besprochen in meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, vierte Auflage §. 250.

B. Untersuchung der Asche.

Da qualitative Aschenanalysen entweder zur Uebung, oder aber zur 319
Feststellung des allgemeinen Charakters einer Asche, sowie zur Ermittelung des Zustandes, in welchem die oder jene Bestandtheile sich befinden, wohl auch zur annähernden Bestimmung ihrer Quantität — so weit dies durch Schätzung geschehen kann — ausgeführt werden, so ist es in der Regel am besten, den in Wasser und den nur in Salzsäure löslichen Antheil, sowie einen in beiden unlöslichen Rückstand gesondert zu untersuchen. Es kann dies auch um so eher geschehen, als sich die qualitative Analyse dieser einzelnen Abtheilungen rasch ausführen lässt, indem der Kreis der Körper klein ist, auf welche sich die Untersuchung zu erstrecken hat.

a. *Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils.*

Man kocht die Asche mit Wasser aus, filtrirt und prüft, während man den Rückstand auswäscht, die Lösung also:

1. Man fügt zu einer Probe, nachdem man sie erhitzt hat, Salzsäure im 320
Ueberschuss, erwärmt und lässt stehen. — Aufbrausen zeigt Kohlensäure, an Alkalien gebunden; Geruch nach Schwefelwasserstoff giebt ein Schwefelalkalimetall zu erkennen, entstanden aus einem schwefelsauren Alkali durch die reducirende Wirkung der Kohle. — Trübung durch Schwefelabscheidung und Geruch nach schwefliger Säure deutet auf ein unterschwefligsaures Salz (kommt bei Steinkohlenasche zuweilen vor). — Man fügt der, nöthigenfalls filtrirten, Flüssigkeit etwas Chlorbaryum zu; weisser Niederschlag: Schwefelsäure.

2. Man dampft eine Portion auf ein geringes Volumen ein, fügt Salz- 321
säure zu bis sauer (Aufbrausen: Kohlensäure), verdampft weiter zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Rückstand: Kieselsäure. Man filtrirt ab, fügt Ammon, Salmiak und schwefelsaure Magnesia zu; weisser Niederschlag: Phosphorsäure. Statt dieser Reaction kann man auch die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Natron versetzen und dann vorsichtig Eisenchlorid zutröpfeln, oder auch die Prüfung mit molybdänsaurem Ammon vornehmen (§. 143).

3. Man fügt zu einer Probe salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde und fügt dann vorsichtig Ammon zu; bleibt ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefelsilber (von einem Schwefelalkalimetall oder einem unterschwefligsauren Salze herrührend); man versetzt nun die ammoniakalische, nöthigenfalls filtrirte, Lösung vorsichtig mit Salpetersäure, bis genau neutral. Entsteht hierdurch ein hellgelber Niederschlag, so ist in 2 gefundene Phosphorsäure als dreibasische, entsteht ein weisser, als zweibasische vorhanden. Man fügt jetzt mehr Salpetersäure zu. Hierdurch lösen sich die phosphorsauren Silberniederschläge. Ist aber Chlor [Jod [1]), Brom] zugegen, so bleibt ein Niederschlag oder eine Trübung.

4. Man versetzt eine Portion, nachdem man sie mit Salzsäure sauer, dann mit Ammon wieder alkalisch gemacht hat, mit oxalsaurem Ammon und lässt stehen. Weisser Niederschlag: Kalk. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron: krystallinischer Niederschlag, oft erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Magnesia. (Magnesia findet sich oft in deutlich nachweisbarer, Kalk nur in höchst geringer Menge, auch dann, wenn kohlensaure und phosphorsaure Alkalien zugegen sind.)

5. Auf Kali und Natron prüft man nach §. 195. Ist Magnesia zugegen, so neutralisirt man die zur Nachweisung der Alkalien bestimmte Probe des Filtrates mit Salzsäure und entfernt dann zunächst die Magnesia nach §. 194. 2.

b. *Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.*

Die mit Wasser erschöpfte Substanz erwärmt man (wenn sie noch viel Kohle enthielt, nach weiterem Einäschern) mit Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure, an alkalische Erden gebunden; Chlorentwickelung: Manganoxyde), verdampft das Ganze zur Trockne, erhitzt etwas stärker, um die Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab.

1. Man prüft einen Theil der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Entsteht hierdurch ein anderer als rein weisser Niederschlag, so ist derselbe nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse zu prüfen. (Die Pflanzenaschen enthalten zuweilen Kupfer; wenn die Gewächse mit durch salpetersaures Bleioxyd geruchlos gemachten Excrementen gedüngt wurden: Blei etc.)

2. Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung mit kohlensau-

---

[1]) Um das Jod in Wasser-Pflanzen nachzuweisen, taucht man dieselben in schwache Kalilauge (Chatin), trocknet sie, äschert sie ein und prüft die wässerige Lösung, wie oben §. 211. 2. c. β. aa. (258) angegeben.

rem Natron, so lange sich der entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder löst, dann mit essigsaurem Natron und etwas Essigsäure. Hierdurch entsteht in den meisten Fällen ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Ist die Flüssigkeit, in welcher derselbe suspendirt ist, röthlich, so ist mehr Eisenoxyd vorhanden, als der Phosphorsäure entspricht; ist sie farblos, so fügt man tropfenweise Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. (Die Menge des so entstehenden Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd gestattet eine Schätzung der vorhandenen Phosphorsäure.) Man erhitzt zum Kochen (sollte hierdurch die Flüssigkeit nicht farblos werden, so müsste noch etwas essigsaures Natron zugefügt werden), filtrirt heiss ab, versetzt das Filtrat, nach Zusatz von Ammon mit gelblichem Schwefelammonium in einem zu verschliessenden fast ganz angefüllten Kolben, filtrirt einen nach längerem Stehen etwa entstandenen Niederschlag ab, prüft ihn nach §. 192. 1 auf Mangan und Zink (welches letztere sich ausnahmsweise findet), die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit aber, wie üblich, auf Kalk und Magnesia, §. 226. B. a. 4 (323).

c. *Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.*

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthält:

1. Die bei der Behandlung mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure; 326
2. Die an und für sich in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile der Asche. Diese sind bei den meisten Aschen: Sand, Thon, Kohle; somit Substanzen, welche in Folge mangelhafter Reinigung oder Verbrennung der Pflanzen zugegen sind, oder vom Tiegel herrühren. Nur bei den sehr kieselsäurereichen Aschen der Getreidehalme etc. kommt es vor, dass ein Theil der eigentlichen Asche durch Salzsäure nicht völlig zersetzt wird.

Man kocht zunächst den ausgewaschenen Rückstand mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss, wäscht mit siedendem Wasser aus und weist im Filtrat die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure nach (§. 150. 2). War nun die Asche eine solche, welche durch Salzsäure zerlegt wurde, so kann man in der Regel die Untersuchung als beendigt betrachten (denn nur selten wird es von Interesse sein, die zufälligen Beimischungen von Thon und Sand durch Aufschliessen genauer zu untersuchen); war aber die Asche eine sehr kieselsäurereiche, von der zu vermuthen ist, dass sie durch Salzsäure nicht ganz zersetzt wurde, so dampft man den in kohlensaurer Natronlösung unlöslichen Rückstand zur Hälfte mit überschüssiger reiner Natronlauge in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne ein. Hierdurch werden die Silicate der Asche zersetzt, etwaiger Sand aber nur wenig angegriffen. Man säuert nun mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne etc., und verfährt überhaupt genau nach b (324), zur Auffindung der Alkalien aber benutzt man die andere Hälfte des Rückstandes. Vergl. §. 205. 2 (228). 327

Dritter Abschnitt.

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

—

I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung.

Zu §§. 173 — 176.

Aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften eines Körpers, besonders wenn er kein Gemenge ist, lässt sich, wie oben bemerkt, in vielen Fällen ein gewisser Schluss auf seine Natur im Allgemeine machen. Hat man z. B. einen weissen Körper, so schliesst man, es sei kein Zinnober; hat man einen sehr leichten, so vermuthet man, es sei keine Bleiverbindung u. s. w. — Solche Schlüsse führen häufig schneller zum Ziele und sind daher zulässig und räthlich, so lange sie in ihrer Allgemeinheit bleiben. Treten sie aber aus dieser heraus, so wird daraus leicht ein Rathen, es entstehen vorgefasste Meinungen, welche fast immer indem sie für alle eintretenden widersprechenden Reactionen blind machen zu falschen Resultaten führen.

Um das Verhalten einer Substanz in höherer Temperatur zu prüfen, kann man sich auch wohl kleiner Löffel von Eisen oder des Platinbleches bedienen, doch liefert der Versuch in der Glasröhre meist ein anschaulicheres Resultat und lässt flüchtige Körper weniger leicht übersehen, auch ihrer Natur nach besser beurtheilen. Zuweilen ist es auch zweckmässig, eine Probe des Körpers in einer schief gehaltenen kurzen, oben und unten offenen Glasröhre zu erhitzen, um seine etwaigen Oxydationsproducte kennen zu lernen; so entdeckt man z. B. auf diesem Wege leicht kleine Mengen eines Schwefelmetalles (§. 156. 6). —

Hinsichtlich der einleitenden Prüfung mit dem Löthrohre ist als wohl zu beachtend hinzuzufügen, dass der Anfänger, so lange ihm die bei Löthrohrversuchen so unentbehrliche Uebung und der dadurch sich bildende richtige Blick fehlt, aus den pyrochemischen Versuchen nicht zu viel schliesse. Es geschieht gar leicht, dass, wenn man an einem schwachen Beschlage mit Bestimmtheit ein Metall erkennen will, oder wenn man sich durch nicht eintretende Reduction, nicht erfolgende Färbung mit Kobaltsolution u. s. w. für überzeugt hält, dieser oder jener Körper könne nicht zugegen sein, Irrungen und Uebersehen einzelner Bestandtheile die Folge sind, indem zwar die Erscheinungen meist untrüglich, ihre Hervorrufung aber nicht immer leicht ist, auch zufällige Umstände die Reactionen modificiren.

Endlich ist noch als eine Erfahrungssache zu erwähnen, dass viele Anfänger, in der Meinung, sie würden durch die eigentliche Untersuchung die Natur der Substanz schon zu ermitteln wissen, die einleitende Prüfung zur Ersparung von Zeit und Mühe ganz vernachlässigen. Anstatt die Unklugheit dieser Ansicht nachzuweisen, bemerke ich nur beispielsweise, dass man in solcher Meinung Befangene stundenlang nach allen organischen Säuren suchen sieht, bis sie endlich finden, dass gar keine zugegen ist. Alles bloss, um Zeit und Mühe zu ersparen!

II. Bemerkungen zur Auflösung der Körper u. s. w.

Zu §§. 177 — 179.

Wenn man die Charakteristik der im §. 177 aufgestellten Classen, in welche wir die Körper, mit Ausnahme der regulinischen Metalle, nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln bringen, betrachtet, so scheinen sie schärfer begrenzt, als sie in Wirklichkeit sind. Diese Unbestimmtheit rührt von den auf der Grenze stehenden, von den schwer löslichen Körpern her und giebt dem Anfänger oft zu Irrungen Veranlassung. Es soll daher über diese Eintheilung im Allgemeinen Einiges hinzugefügt werden.

Am schwierigsten ist es, genau festzustellen, welche Körper man als in Wasser lösliche, welche als unlösliche zu betrachten habe, da die Zahl der in Wasser schwer löslichen besonders gross und die Uebergänge sehr allmählich sind. Der schwefelsaure Kalk, in 430 Theilen löslich, könnte vielleicht als Grenze dienen, da er in wässeriger Lösung durch die scharfen Reagentien, welche wir für Kalk und Schwefelsäure besitzen, noch mit grosser Sicherheit erkannt werden kann.

Prüft man eine wässerige Flüssigkeit durch Abdampfen einiger Tropfen auf Platinblech, ob sie einen festen Körper aufgelöst enthält, so bleibt oft ein ganz unbedeutender Rückstand, der über den zu ziehenden

Schluss in Zweifel lässt. In diesem Falle prüft man erstens die Reaction der Flüssigkeit mit Lackmuspapieren, zweitens setzt man zu einem Theilchen derselben einen Tropfen Chlorbaryumlösung, und endlich zu einem anderen etwas kohlensaures Natron. Entsteht durch diese Reagentien keine Veränderung, und ist die Flüssigkeit zugleich neutral, so hat man in der Regel nicht nöthig, dieselbe auf Basen oder Säuren weiter zu untersuchen. Man kann überzeugt sein, dass der Körper, von welchem der beim Verdampfen bleibende Rückstand herrührte, besser bei den in Wasser unlöslichen aufzufinden sei, da sowohl die Säuren als die Basen, welche vorzugsweise schwer lösliche Verbindungen bilden, durch die angewendeten Reagentien mit Empfindlichkeit angezeigt werden.

Hat Wasser irgend Etwas aufgelöst, so thut man am besten diese Lösung in Bezug auf Basen und Säuren für sich zu untersuchen, da ein solches Verfahren leichter die Natur der vorhandenen Verbindungen erkennen lässt und grössere Sicherheit gewährt; zwei Vorzüge, die leicht die Unannehmlichkeit, in wässeriger und saurer Lösung zuweilen auf denselben Stoff zu stossen, aufwiegen.

In Wasser unlöslich, aber in Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind, freilich mit Ausnahmen, die phosphorsauren, arseniksauren, arsenigsauren, borsauren, kohlensauren und oxalsauren Erd- und Metallsalze ferner verschiedene weinsteinsaure, citronensaure, äpfelsaure, benzoësaure und bernsteinsaure Salze, die Oxyde und Schwefelverbindungen der schweren Metalle, Thonerde, Magnesia, viele Jod- und Cyanmetalle u. s. w. Diese Verbindungen werden nun zwar fast alle, wenn nicht durch verdünnte, doch durch concentrirte kochende Salzsäure zersetzt (die Ausnahmen siehe §. 201), jedoch entstehen dadurch bei Anwesenheit von Silberoxyd unlösliche, bei Gegenwart von Quecksilberoxydul und Blei aber schwer lösliche Producte. Bei Anwendung von Salpetersäure findet dies nicht Statt, daher man oft mit dieser eine vollständige Auflösung erhält, wenn Salzsäure einen Rückstand lässt. Salpetersäure lässt dagegen, ausser den in einfachen Säuren überhaupt unlöslichen Körpern, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Bleisuperoxyd etc. zurück und löst manche andere, z. B. Eisenoxyd und Thonerde, weniger leicht als Salzsäure.

In Wasser nicht lösliche Substanzen behandelt man somit, kurz ausgedrückt, also: Man sucht sie in verdünnter oder concentrirter kalter oder kochender Salzsäure zu lösen; gelingt dies nicht oder nicht vollständig, so versucht man die Lösung einer anderen Portion mit Salpetersäure zu bewirken; gelingt dies auch nicht, so behandelt man den Körper mit Königswasser, welches namentlich für Schwefelmetalle ein sehr zweckmässiges Lösungsmittel abgiebt. — Die Untersuchung der salzsauren oder salpetersauren Lösung einerseits, und der in Königswasser andererseits gesondert vorzunehmen, ist in den meisten Fällen weder nothwendig, noch auch zweckmässig.

In Bezug auf die Auflösung regulinischer Metalle und Legirungen ist zu bemerken, dass sich beim Kochen derselben mit Salpetersäure

häufig weisse Niederschläge bilden, auch wenn kein Zinn und Antimon zugegen ist. Diese Niederschläge werden von Anfängern öfters mit den Oxyden der eben genannten Metalle verwechselt, obgleich sie ein ganz anderes Ansehen haben. Es sind salpetersaure Salze, welche in der vorhandenen Salpetersäure schwer löslich, in Wasser hingegen leicht löslich sind. Bevor man also aus einem ungelösten weissen Rückstande auf Zinn oder Antimon schliesst, ist wohl zu prüfen, ob sich derselbe nicht in Wasser löst.

III. Bemerkungen zur eigentlichen Untersuchung.

Zu §§. 180 — 201.

A. Allgemeine Uebersicht und Erklärung des analytischen Ganges.

a. Auffindung der Basen.

Wir haben oben in dem dritten Abschnitte der ersten Abtheilung, welcher von dem Verhalten der Körper zu Reagentien handelt, die Basen in sechs Gruppen getheilt und an den betreffenden Stellen bereits angeführt, wie man die in diese Gruppen gehörenden Basen von einander trennt oder neben einander erkennt. Diese Gruppen sind im Allgemeinen dieselben, in welche wir die Basen bei dem Gange der Analyse scheiden. Auf dieser Trennung in Gruppen und auf der Einzelerkennung der gruppenweise geschiedenen Metalle beruht der §. 180 — 196 auseinandergesetzte Gang der Analyse zur Untersuchung der Verbindungen, in welchen sämmtliche hier überhaupt in Betracht kommende Basen vorausgesetzt werden. — Es wurde daselbst lediglich darauf Rücksicht genommen, eine praktische Anleitung zu geben, wie man zu verfahren habe, wenn man wirklich analysiren will. Da dieses Zweckes halber Vieles aufgenommen werden musste, was zum rein theoretischen Verständnisse nicht nothwendig und zur schnellen Uebersicht eher hinderlich ist, und da Verständniss und Uebersicht als die unerlässlichsten Bedingungen zu erfolgreicher Arbeit erscheinen, so soll hier kurz der Schlüssel zu obigem Verfahren, was die Scheidung in Gruppen betrifft, gegeben werden. In Bezug auf die Einzelerkennung der Basen verweise ich auf das §. 87 — 133 in den Zusätzen und Bemerkungen Gesagte.

Die allgemeinen Reagentien, deren wir uns im Gange der Analyse zur Trennung der Basen in Hauptgruppen bedienen, sind: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaures Ammon. Die Reihenfolge, in welcher sie angewendet werden, ist die-

selbe, in der sie eben aufgezählt worden sind. Das Schwefelammonium spielt eine doppelte Rolle.

Nehmen wir an, wir hätten sämmtliche Basen, arsenige und Arsensäure und endlich phosphorsauren Kalk (der uns als Typus der in Säuren löslichen, durch Ammon unverändert abgeschieden werdenden Salze der alkalischen Erden dienen mag), d. h. alle Körper, welche wir oben bei dem Gange zur Auffindung der Basen berücksichtigt haben, gleichzeitig in Auflösung.

Chlor bildet nur mit Silber und Quecksilber unlösliche Verbindungen, Chlorblei ist in Wasser schwer löslich. Das unlösliche Chlorquecksilber entspricht dem Quecksilberoxydul. Setzen wir daher zu unserer Auflösung:

1. *Salzsäure*,

so entfernen wir aus der Lösung die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe, namentlich alles Silberoxyd und alles Quecksilberoxydul. Je nach der Concentration der Lösung fällt vielleicht auch ein Theil des Bleies als Chlorblei nieder. Das Letztere ist an und für sich unwesentlich, da jedenfalls eine zur Erkennung des Bleies genügende Menge in Lösung bleibt.

Schwefelwasserstoff schlägt aus einer Lösung, welche eine freie Mineralsäure enthält, die Oxyde der fünften und sechsten Gruppe vollständig nieder, da die Verwandtschaft der metallischen Radicale der genannten Oxyde zum Schwefel nebst der des Wasserstoffs zum Sauerstoff so gross ist, dass sie die zwischen Metall und Sauerstoff, sammt der zwischen dem Oxyde und einer starken Säure bestehenden, überwindet, auch wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. — Alle anderen Basen aber werden unter den angegebenen Umständen nicht gefällt, und zwar die der ersten und zweiten Gruppe schon aus dem Grunde nicht, weil ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, die der dritten Gruppe nicht, weil Schwefelaluminium und Schwefelchrom auf nassem Wege sich gar nicht bilden können, und die der vierten Gruppe nicht, weil die Verwandtschaft der metallischen Radicale derselben zum Schwefel, sammt der des Sauerstoffszum Wasserstoff nicht gross genug ist, die des Metalls zum Sauerstoff und des Oxyds zu einer starken Säure zu überwinden, wenn die letztere im Ueberschuss vorhanden ist.

Setzen wir daher zu unserer Lösung, aus welcher wir mit Salzsäure Silberoxyd und Quecksilberoxydul bereits vollständig entfernt haben, und in welcher sich noch Salzsäure im freien Zustande befindet:

2. *Schwefelwasserstoff*,

so entfernen wir aus derselben den Rest der Oxyde der fünften und die Oxyde der sechsten Gruppe, also Blei-, Quecksilber-, Kupfer-

Wismuth-, Cadmiumoxyd, sowie Gold- und Platinoxyd, Zinnoxydul, Zinn- und Antimonoxyd, arsenige Säure und Arsensäure. Alle übrigen Oxyde bleiben in Lösung, und zwar entweder unverändert, oder auf eine niederere Oxydationsstufe zurückgeführt, wie z. B. Eisenoxyd, Chromsäure u. s. w.

Die den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben die Eigenschaft, sich mit basischen Schwefelmetallen (den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle) zu in Wasser löslichen Schwefelsalzen zu verbinden; die den Oxyden der fünften Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben diese Eigenschaft nicht oder nur in beschränkterem Maasse (Quecksilbersulfid verbindet sich mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium, aber nicht mit Schwefelammonium; Schwefelkupfer löst sich ein wenig in Schwefelammonium, aber nicht in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium). — Behandeln wir daher die sämmtlichen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle

3. *mit Schwefelammonium* (beziehungsweise *Schwefelnatrium*),

so bleiben Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfid ungelöst, die übrigen Sulfide lösen sich als Schwefelgold-, Schwefelplatin-, Schwefelantimon-, Schwefelzinn-, Schwefelarsen-Schwefelammonium (oder Schwefelnatrium) auf und werden aus dieser Lösung durch Zusatz einer Säure entweder unverändert, oder, was Zinn- und Antimonsulfür betrifft, als höhere Schwefelungsstufen (sie nehmen vom gelben Schwefelammonium Schwefel auf) gefällt. Die Säure zersetzt nämlich das gebildete Sulfosalz. Die Sulfobase (Schwefelammonium oder Schwefelnatrium) wird auf Kosten der Bestandtheile zerlegten Wassers in eine Sauerstoffbase (Ammoniumoxyd oder Natron) und in Schwefelwasserstoff zerlegt, erstere verbindet sich mit der zugesetzten Säure, letzteres entweicht; — das frei gewordene elektronegative Schwefelmetall (die Sulfosäure) aber fällt nieder. (Ist die Säure eine Wasserstoffsäure, so tritt ihr Radical mit dem Ammonium, ihr Wasserstoff mit dem Schwefel zusammen). Zugleich wird Schwefel abgeschieden, da das Schwefelammonium meist einen Ueberschuss desselben enthält. Er macht die Farbe der gefällten Schwefelmetalle heller, was bei ihrer Beurtheilung zu berücksichtigen ist.

Von den noch in Lösung befindlichen Oxyden blieben die Alkalien, die alkalischen Erden, Thonerde und Chromoxyd in Auflösung, weil ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, oder weil ihre Salze in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff gar keine Veränderung erleiden; die Oxyde der vierten Gruppe aber würden durch Schwefelwasserstoff gefällt worden sein, hätte die anwesende freie Säure es nicht verhindert; denn die ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen sind ja in Wasser unlöslich.

Nehmen wir daher diese Bedingung des Nichtgefälltwerdens, die freie Säure weg, machen wir also die Lösung alkalisch und fügen erforderlichen Falles noch mehr Schwefelwasserstoff hinzu, oder setzen wir

4. *Schwefelammonium*,

welches beides in sich vereinigt, zur Lösung (nachdem man, um unnöthige Schwefelwasserstoffentwickelung zu vermeiden, die freie Säure durch Ammon abgestumpft, auch nöthigenfalls, um die Fällung der Magnesia durch Ammon sicher zu hindern, noch Chlorammonium zugefügt hat), so fallen die den Oxyden der vierten Gruppe entsprechenden Schwefelmetalle, also Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel und Schwefelzink nieder. Mit ihnen aber werden Thonerdehydrat, Chromoxydhydrat und phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen, und zwar deswegen, weil die Verwandtschaft des Ammoniumoxyds zu der Säure des Chromoxyd- oder Thonerdesalzes oder zu der, welche die Bedingung des Gelöstseins beim phosphorsauren Kalk ist, eine Wasserzersetzung veranlasst, in Folge welcher sich eben aus Schwefelammonium und Wasser Ammoniumoxyd und Schwefelwasserstoff bilden. Ersteres verbindet sich mit der Säure, — der Schwefelwasserstoff, unfähig, sich mit den ihrer Säure beraubten Oxyden oder mit dem phosphorsauren Kalke zu verbinden, entweicht, — die Oxyde und das Kalksalz fallen nieder.

In Lösung sind uns jetzt nur noch die alkalischen Erden und die Alkalien geblieben. — Die neutralen kohlensauren Verbindungen der ersteren sind in Wasser unlöslich, die der letzteren löslich. Setzen wir daher

5. *kohlensaures Ammon*

zu nebst etwas reinem Ammon, um der Bildung saurer kohlensaurer Salze sicher vorzubeugen, so müssten die alkalischen Erden sämmtlich niedergeschlagen werden. Es ist dies jedoch nur in Bezug auf Baryt, Strontian und Kalk wahr; von der Magnesia wissen wir, dass sie wegen ihrer Neigung, mit Ammonsalzen Doppelverbindungen zu bilden, nur theilweise und bei Anwesenheit eines anderweitigen Ammonsalzes gar nicht niedergeschlagen wird. Um diese Unsicherheit ganz zu vermeiden, setzt man daher vor dem Zusatz des kohlensauren Ammons Salmiak zu, wenn solcher noch nicht in genügender Menge zugegen ist, damit dadurch die Fällung der Magnesia ganz und gar verhindert werde.

In Lösung haben wir jetzt noch Magnesia und die Alkalien. Von der Anwesenheit der ersteren überzeugen wir uns durch phosphorsaures Natron und Ammon; die Abscheidung derselben nehmen wir jedoch auf andere Weise vor, um keine Phosphorsäure, welche die weitere Analyse erschweren würde, ins Spiel zu bekommen. Man gründet sie darauf,

dass die Magnesia im reinen Zustande unlöslich ist. Man glüht nämlich, um die Ammonsalze zu verjagen, und schlägt die Magnesia mit Baryterde nieder, wobei die Alkalien nebst dem gebildeten Barytsalze und dem überschüssig zugesetzten Aetzbaryt in Lösung bleiben. Durch Zusatz von kohlensaurem Ammon werden die Barytverbindungen entfernt und die fixen Alkalien alsdann nebst dem gebildeten und dem im Ueberschuss zugesetzten Ammonsalz in Lösung erhalten. Entfernt man diese durch Glühen, so erhält man jene allein. — Diese Methode, den Baryt abzuscheiden, hat vor der mit Schwefelsäure den Vorzug, dass die Alkalien als Chlormetalle, welche Form zu ihrer Unterscheidung und Trennung die geeignetste ist, erhalten werden. — Da aber der kohlensaure Baryt in Ammonsalzen etwas löslich ist und, mit Chlorammonium verdampft, kohlensaures Ammon und Chlorbaryum liefert, so muss man in der Regel, nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, nochmals mit kohlensaurem Ammon fällen, um eine barytfreie Lösung zu erhalten.

Zur Aufsuchung des Ammons endlich muss, wie sich von selbst versteht, eine neue Probe genommen werden.

b. Auffindung der Säuren.

Bevor man zur Untersuchung der Säuren und Salzbilder übergeht, beachtet man, welche überhaupt, je nach den gefundenen Basen und der Classe, in welche der Körper nach seiner Löslichkeit gehört, vorhanden sein können, damit man nicht unnöthige Versuche mache. Die im Anhange IV. zugefügte Tabelle wird dem Anfänger dabei von Nutzen sein.

Die allgemeinen Reagentien, welche wir zur Auffindung der Säuren gebrauchen, sind, wie sich aus dem Früheren ergiebt, bei den anorganischen Säuren Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd, bei den organischen Chlorcalcium und Eisenchlorid. Vor Allem muss man sich daher überzeugt haben, ob man bloss mit anorganischen Säuren zu thun hat, oder ob auch auf organische Rücksicht zu nehmen ist. — Letzteres aber ist stets der Fall, wenn sich der Körper beim Glühen durch Kohleabscheidung schwärzt. — Bei der Untersuchung auf Basen dienen uns die allgemeinen Reagentien dazu, die verschiedenen Gruppen der Basen wirklich zu trennen; bei den Säuren bedienen wir uns derselben in anderer Art, nämlich nur, um uns von der Abwesenheit oder Anwesenheit der in die verschiedenen Gruppen gehörenden Säuren zu überzeugen.

Nehmen wir, wie wir es eben bei den Basen gethan haben, auch hier an, wir hätten eine wässerige Lösung, in welcher alle Säuren, welche überhaupt in den obigen Gang aufgenommen sind, etwa an Natron gebunden, zugegen wären.

Baryt bildet mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, mit arseniger Säure, Arsensäure, mit Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure unlösliche Verbindungen, auch

das Fluorbaryum ist unlöslich oder wenigstens schwer löslich; alle diese Verbindungen lösen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts in Salzsäure. Setzen wir daher zu einem Theilchen unserer neutralen oder nöthigenfalls neutral gemachten Auflösung

1. *Chlorbaryum*,

so erfahren wir sogleich allgemeinhin, dass wenigstens eine von den oben angeführten Säuren zugegen ist. Fügen wir zu dem entstandenen Niederschlage Salzsäure, so giebt sich die Anwesenheit der Schwefelsäure zu erkennen, indem ja die anderen Barytsalze sämmtlich gelöst werden, während der schwefelsaure Baryt ungelöst bleibt. — Bei seiner Anwesenheit lässt sich nur die Gegenwart eines Theils der übrigen eben genannten Säuren durch die Reaction mit Chlorbaryum mit Sicherheit erkennen. Denn wenn man die salzsaure Auflösung der Niederschläge abfiltrirt und mit Ammon übersättigt, so wird z. B. der borsaure, der weinsaure, citronsaure u. s. w. Baryt nicht immer wieder niederfallen, weil diese Niederschläge vom gebildeten Salmiak in Auflösung gehalten werden. Aus diesem Grunde kann Chlorbaryum nicht zur wirklichen Abscheidung der sämmtlichen genannten Säuren dienen, und wir legen daher darauf, was die Einzelerkennung der Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, anbetrifft, kein weiteres Gewicht. Von grosser Bedeutung ist es uns aber deswegen, weil durch nicht entstehende Fällung in neutraler oder alkalischer Lösung ein so grosser Theil der Säuren alsbald ausgeschlossen wird.

Silber bildet mit Schwefel, Chlor, Jod, Brom, Cyan, Ferrocyan und Ferridcyan, Silberoxyd mit Phosphorsäure, arseniger Säure, Arsensäure, Borsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in Wasser unlösliche Verbindungen. Dieselben sind mit Ausnahme des Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferridcyan- und Schwefelsilbers in verdünnter Salpetersäure löslich. Setzen wir daher zu unserer Auflösung, welche aus dem eben angeführten Grunde ganz neutral sein oder gemacht werden muss:

2. *salpetersaures Silberoxyd*,

so giebt sich uns die Anwesenheit einer oder mehrerer der genannten Säuren alsbald kund, und zwar, was die meisten anbetrifft, nur allgemeinhin. Chromsäure, Arsensäure und andere, deren Silbersalze gefärbt sind, können jedoch mit ziemlicher Sicherheit schon aus der Farbe des Niederschlages erkannt werden. Setzen wir zu dem Niederschlage Salpetersäure, so giebt sich uns die Anwesenheit der Haloidverbindungen und des Schwefelsilbers zu erkennen, da sie ungelöst bleiben, während die Oxydsalze sich sämmtlich lösen. — Die vollständige Abscheidung der Säuren, welche mit Silberoxyd in Wasser unlösliche Verbindungen

bilden, durch salpetersaures Silberoxyd, gelingt aus derselben Ursache nicht, welche die Abtrennung der Säuren durch Chlorbaryum unsicher macht. Das entstehende Ammonsalz verhindert nämlich, wie oben die Wiederfällung mehrerer Barytsalze, so hier die Wiederausscheidung mehrerer Silbersalze durch Ammon aus der sauren Lösung. Das salpetersaure Silberoxyd ist demnach, abgesehen davon, dass es zur Abscheidung des Chlors, Broms, Jods, Cyans u. s. w. dient und auf Chromsäure u. s. w. hinweist, besonders auch, wie das Chlorbaryum, dazu wichtig, dass es, wenn neutrale Lösungen nicht davon gefällt werden, die Abwesenheit vieler Säuren von vornherein anzeigt.

Das Verhalten zu untersuchender Lösungen zu diesen beiden Reagentien giebt daher gleich von Anfang guten Aufschluss, ob man alle angeführten Proben machen müsse, oder welche man überschlagen könne. Hat man z. B. durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen, durch salpetersaures Silberoxyd hingegen nicht, so wird es, angenommen, die Lösung enthielte nicht schon Ammonsalze, überflüssig sein, auf Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure, Kieselsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zu prüfen. Derselbe Umstand wird eintreten, im Falle man nur durch Silberlösung, nicht aber durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen hat. Es ist einleuchtend, wie viele Einzelversuche durch diese einfachen Combinationen erspart werden.

Wenn wir nach diesen Betrachtungen nun wieder zu unserem vorliegenden Falle, in dem wir alle Säuren als gleichzeitig anwesend voraussetzen, zurückkehren, so wären wir also auf die nähere Prüfung auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel (deren Trennung und specielle Erkennung schon in §. 157 auseinandergesetzt ist) hingewiesen und hätten die Anwesenheit der Schwefelsäure bereits erkannt, auch wäre Grund und Ursache vorhanden, auf alle übrigen durch beide Reagentien gefällt werdenden Säuren Rücksicht zu nehmen. Die Erkennung derselben beruht auf den Resultaten von lauter einzelnen Versuchen, welche, da sie oben schon abgehandelt und erklärt sind, hier übergangen werden können. Das Nämliche gilt von dem Reste der unorganischen Säuren, also von der Salpetersäure und der Chlorsäure.

Von den organischen Säuren werden in der Kälte durch Chlorcalcium bei Gegenwart von Salmiak die Oxalsäure (die Traubensäure) und die Weinsäure gefällt, und zwar die beiden ersteren sogleich, die letztere öfters erst nach längerem Stehen; das Niederfallen des citronensauren Kalkes hingegen wird durch die Gegenwart von Ammonsalzen hintertrieben und tritt erst beim Kochen der Lösung oder beim Vermischen derselben mit Alkohol ein; das letzte Mittel dient uns auch zur Abscheidung des äpfelsauren Kalkes aus wässeriger Lösung. Setzen wir daher zu unserer Flüssigkeit

3. *Chlorcalcium* und Salmiak,

so werden Oxalsäure, Traubensäure und Weinsteinsäure gefällt, gleichzeitig fallen jedoch die Kalksalze einiger nicht abgeschiedenen unorganischen Säuren, z. B. phosphorsaurer Kalk, mit nieder. Wir müssen daher zur Einzelerkennung der gefällten organischen Säuren solche Reactionen wählen, welche keine Verwechselung derselben mit den ebenfalls gefällten unorganischen Säuren zulassen. — Zur Erkennung der Oxalsäure wählen wir demnach Gypslösung unter Zusatz von Essigsäure (§. 146), zur Auffindung der Weinsteinsäure (und Traubensäure) aber behandeln wir den durch Chlorcalcium erzeugten Niederschlag mit Natronlauge, da hierin nur die Kalksalze der beiden genannten Säuren in der Kälte löslich, beim Kochen aber unlöslich sind.

In Lösung haben wir jetzt von organischen Säuren noch Citronensäure und Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure. Die Citronensäure und Aepfelsäure werden abgeschieden, wenn man zu der von dem oxalsauren, weinsauren etc. Kalk abfiltrirten Flüssigkeit, welche noch überschüssiges Chlorcalcium enthält, Alkohol setzt. Mit dem äpfelsauren und citronensauren Kalke fällt stets schwefelsaurer und borsaurer Kalk nieder, wenn Schwefelsäure oder Borsäure zugegen ist, daher man sich wohl zu hüten hat, die Kalkniederschläge dieser Säuren mit denen der Citronensäure und Aepfelsäure zu verwechseln. Durch Abdampfen entfernen wir jetzt den Alkohol und setzen alsdann der ganz neutralen Flüssigkeit

4. *Eisenchlorid*

zu. Bernsteinsäure und Benzoësäure werden dadurch in Verbindung mit Eisenoxyd niedergeschlagen, Ameisensäure und Essigsäure bleiben in Lösung. Die Methoden zur weiteren Trennung der Gruppen und die Reactionen, worauf die Erkennung der einzelnen Säuren beruht, sind oben bereits ausführlich angegeben worden und können daher hier übergangen werden.

B. Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.

Zu §. 187.

Im Anfange des §. 187 ist vorgeschrieben, neutrale oder saure wässerige Lösungen mit Salzsäure zu versetzen. Man thut dies tropfenweise. Entsteht kein Niederschlag, so genügen wenige Tropfen, weil ja alsdann die Flüssigkeit nur sauer gemacht werden soll, um die Fällung der Metalle aus der Eisengruppe durch Schwefelwasserstoff zu verhüten. Entsteht einer, so könnte man, wie dies von Anderen vorgeschlagen worden

ist, eine neue Probe nehmen und diese mit Salpetersäure ansäuern. Aber abgesehen davon, dass man auch durch diese in manchen Fällen Niederschläge bekommt, z. B. in einer Lösung von Brechweinstein, ziehe ich die Anwendung der Salzsäure, d. h. die völlige Ausfällung des dadurch Fällbaren, aus drei Gründen vor. Einmal lassen sich aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Metalle durch Schwefelwasserstoff besser fällen, als aus einer durch Salpetersäure sauren Flüssigkeit, — ferner wird die weitere Analyse, falls man Silber, Quecksilberoxydul oder Blei in Lösung hat, durch die völlige oder theilweise Ausfällung dieser Metalle als Chlormetalle wesentlich erleichtert, und endlich ist es unmöglich, die genannten drei Metalle in einer Form abzuscheiden, die geeigneter wäre, sie neben einander zu erkennen, als gerade in der der Chlormetalle. Ausserdem erspart man bei der Anwendung der Salzsäure die weitere Prüfung, ob etwa bei den Metallen der fünften Gruppe gefundenes Quecksilber als Oxyd oder Oxydul zugegen war. — Dass man das Blei, wenn solches in grösserer Menge vorhanden ist, sowohl bei den Chlormetallen als bei dem in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag erhält, kann kaum ein Vorwurf dieser Methode genannt werden, indem die Untersuchung auf andere Metalle der fünften und auch der sechsten Gruppe dadurch nur erleichtert wird, dass man den grössten Theil des Bleies gleich anfangs aus der Lösung entfernt.

Mit den zwei unlöslichen Chlormetallen und dem schwer löslichen Chlorblei könnte, wie gesagt, ein basisches Antimonoxydsalz, z. B. aus dem Brechweinstein oder einer analogen Verbindung, abgeschieden werden. Ein solcher Niederschlag löst sich jedoch mit Leichtigkeit in dem zuzusetzenden Ueberschuss der Salzsäure und hat daher auf das weitere Verfahren keinen Einfluss. Es ist weder gut, noch nöthig, die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen, weil dadurch ein wenig etwa gefällten Quecksilberchlorürs in Chlorid übergeführt werden könnte.

Bei dem Auswaschen des durch Salzsäure entstandenen Niederschlags mit Wasser wird, wenn Wismuth oder Chlorantimon zugegen ist, bei der Vereinigung des ablaufenden Wassers mit dem ersten Filtrat eine Trübung entstehen, im Falle die Quantität der vorhandenen freien Salzsäure nicht hinreichend ist, die das Trübewerden veranlassende Ausscheidung der basischen Salze zu verhindern. Gleichgültig ob eine Trübung entsteht oder nicht, das weitere Verfahren wird dadurch nicht verändert; denn diese fein zertheilten Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoff ebenso leicht in Schwefelverbindungen umgewandelt, als wenn die Metalle in Lösung gewesen wären.

Setzt man Salzsäure zu einer alkalischen Lösung, so ist dabei zu berücksichtigen, dass man so lange zutröpfle, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Es wird durch die Säure der die alkalische Reaction bedingende Körper gebunden, und die etwa in ihm aufgelösten und m-

ihm vereinigten Substanzen scheiden sich aus. War das Alkali frei vorhanden, so kann also hier z. B. Zinkoxyd, Thonerde etc. gefällt werden. Diese lösen sich aber im Ueberschuss der Salzsäure wieder auf. Chlorsilber hingegen würde sich nicht, Chlorblei nur schwierig lösen. War die alkalische Reaction durch ein metallisches Schwefelsalz bedingt, so wird durch Zusatz der Salzsäure die Sulfosäure ausgeschieden, z. B. Schwefelantimon, während die Sulfobase, z. B. Schwefelnatrium, mit den Bestandtheilen der Chlorwasserstoffsäure Chlornatrium und Schwefelwasserstoff bildet. Rührt sie von einem kohlensauren Alkali, einem Cyan- oder Schwefelalkali-Metall her, so entweicht Kohlensäure, Blausäure und Schwefelwasserstoff. Alle diese Erscheinungen sind gehörig zu beachten, da sie nicht allein die Anwesenheit der betreffenden Substanzen zu erkennen geben, sondern auch ganze Reihen von Körpern von der Untersuchung ausschliessen.

Zu §. 188.

Um Analysen in möglichst kurzer Zeit zu machen, muss man sich daran gewöhnen, Mancherlei gleichzeitig zu thun, und nicht z. B. nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff die Hände in den Schooss legen, bis der entstandene Niederschlag völlig ausgewaschen ist. Die ersten ablaufenden Tropfen genügen ja schon, um zu prüfen, ob auch ein durch Schwefelammonium fällbarer Körper zugegen sei, oder wenn dieses nicht der Fall ist, ob durch kohlensaures Ammon ein Niederschlag entsteht. Je nach den erhaltenen Resultaten wird man sodann, während man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag auswäscht, die davon abfiltrirte Flüssigkeit alsobald mit Schwefelammonium oder kohlensaurem Ammon fällen; — während man alsdann den ersten Niederschlag mit Schwefelammonium digerirt, wird der zweite ausgewaschen u. s. w. — Wenn man sich auf diese Art gewöhnt hat, seine Zeit einzutheilen, kann man, ohne im Geringsten flüchtig zu arbeiten, in einer Stunde noch einmal so viel zu Stande bringen, als im anderen Falle in zwei.

In den Fällen, in welchen man nur mit Metalloxyden aus der sechsten Gruppe, z. B. mit Antimonoxyd, und mit solchen aus der vierten oder fünften Gruppe, z. B. mit Eisen oder Wismuth, zu thun hat, kann man zur Trennung derselben die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus angesäuerter Lösung ganz ersparen und zu der neutral gemachten Lösung gleich von Anfang Schwefelammonium im Ueberschuss setzen. Man erhält alsdann das Schwefeleisen etc. im Niederschlage, das Antimon etc. in einer Lösung, aus welcher es durch Zusatz einer Säure sogleich als Schwefelantimon gefällt wird. Man hat dabei den Vortheil, dass die Flüssigkeit weniger verdünnt wird, als bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser, und dass die Operation schneller und bequemer auszuführen ist, als wenn man Schwefelwasserstoffgas einleitet. —

Endlich mag hier nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, wie ausserordentlich oft sich Anfänger durch Anwendung von verdorbenem oder zu schwachem Schwefelwasserstoffwasser, durch Hinzufügung einer zur Fällung unzureichenden Menge desselben, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine zu concentrirte, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthaltende Lösung, ihre Arbeit erschweren. Man denke sich z. B. in einer sehr sauren Lösung Wismuth und Eisen neben einander. Leitet man Schwefelwasserstoffgas ein, oder setzt man ein Paar Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zu, so entsteht kein Niederschlag; die Gegenwart des grossen Ueberschusses von concentrirter Säure macht sein Entstehen unmöglich. Schliesst man nun, es sei kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall zugegen, und geht zu der Fällung mit Schwefelammonium über, so bekommt man das Schwefelwismuth bei dem Schwefeleisen. Behandelt man diese Niederschläge mit verdünnter Salzsäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand; nichts liegt also näher, als auf Kobalt und Nickel zu schliessen. — Sobald man sich aber einmal auf diese Art vom rechten Weg entfernt hat, ist es für den Anfänger ausserordentlich schwierig, ja fast unmöglich, sich wieder zurecht zu finden. — Es ist kaum eine andere Klippe im ganzen Gange der Analyse, an welcher häufiger gescheitert wird, namentlich auch bei Anwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff, wobei so häufig unbeachtet bleibt, dass der Niederschlag in sehr sauren Lösungen nicht entstehen kann, wenn man nicht mit Wasser verdünnt.

Zu §. 191.

Ausser der im Gange der Analyse angegebenen Methode zur Unterscheidung des Cadmiums, Kupfers, Bleies und Wismuthes führt auch folgende mit grosser Sicherheit zum Ziele. — Man setzt zu der salpetersauren Lösung kohlensaures Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht, alsdann fügt man Cyankaliumlösung im Ueberschuss hinzu und erwärmt. Blei und Wismuth werden hierdurch vollständig als kohlensaure Salze abgeschieden, Kupfer und Cadmium bekommt man als Cyankupfer-Cyankalium und Cyankadmium-Cyankalium in Lösung. Die ersteren können durch Schwefelsäure leicht getrennt werden, die letzteren scheidet man, indem man der Lösung ihrer Cyanverbindungen in Cyankalium Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zusetzt, erwärmt und zur Wiederlösung etwa mit niedergefallenen Schwefelkupfers nochmals etwas Cyankalium hinzufügt. Ein darin unlöslicher gelber Niederschlag von Schwefelcadmium lässt Cadmium erkennen. Zum Filtrat fügt man Salzsäure, ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer zeigt Kupfer an.

Zu §. 202.

Die Analyse der Cyanverbindungen ist in gewissen Fällen nicht ganz leicht, besonders ist es zuweilen schwierig, nur erst zu finden, dass man überhaupt mit einer solchen zu thun hat. Beachtet man jedoch die Erscheinungen beim Glühen der Substanz, §. 174. A. I. 2. e. (8), sowie ob sich beim Kochen mit Salzsäure ein Geruch nach Blausäure entwickelt, §. 178. 2. (35), so wird man über die Anwesenheit einer Cyanverbindung im Allgemeinen in der Regel nicht lange im Zweifel sein.

Man hat nun vor Allem ins Auge zu fassen, dass die in der Pharmacie u. s. w. vorkommenden unlöslichen Cyanverbindungen zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Es sind nämlich entweder einfache Cyanverbindungen, oder es sind Verbindungen von Metallen mit Ferrocyan oder einem anderen von diesen zusammengesetzten Radicalen.

Die einfachen Cyanverbindungen werden alle durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chlormetalle und Cyanwasserstoffsäure zerlegt. Ihre Analyse ist daher niemals schwierig. Die Ferrocyanverbindungen etc jedoch, auf welche sich der in §. 202 angegebene Gang auch eigentlich allein bezieht, erleiden durch Säuren so verwickelte Zersetzungen, dass ihre Analyse auf diese Art nicht leicht gelingt. — Weit einfacher gestaltet sich stets ihre Zersetzung durch Kali oder Natron. Dasselbe scheidet nämlich das mit dem Ferrocyan oder überhaupt mit dem zusammengesetzten Radical verbundene Metall als Oxyd ab, indem es an dasselbe seinen Sauerstoff abgiebt und als Metall mit den Radicalen zu löslichem Ferrocyankalium etc. in Verbindung tritt. — Im Ueberschuss des Kalis sind nun aber mehrere Oxyde löslich, als Bleioxyd, Zinkoxyd etc. Kocht man daher z. B. das Ferrocyanzinkkalium mit kaustischem Kali, so löst es sich gänzlich auf; wir können annehmen, dass in der Lösung Ferrocyankalium, und Zinkoxyd in Kali gelöst, vorhanden sind. Fügten wir zu dieser Lösung eine Säure, so bekämen wir, wie natürlich, unseren ursprünglichen Niederschlag von Ferrocyanzinkkalium wieder und hätten somit durch die Operation nichts erreicht. Wir leiten also, um diesem Uebel vorzubeugen, in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff (aber nicht bis die Lösung danach riecht, sondern nur bis zur vollständigen Ausfällung der vorhandenen fällbaren Oxyde). Durch den Schwefelwasserstoff werden alle schweren Metalle, welche sich als Oxyde in Kali gelöst befinden, in Schwefelmetalle verwandelt. Die in Kali unlöslichen, als Schwefelblei, Schwefelzink etc., scheiden sich aus, die in alkalischen Schwefelmetallen löslichen, als Schwefelzinn, Schwefelantimon etc., bleiben gelöst. Um auch ihre Anwesenheit nicht zu übersehen, säuert man daher die Flüssigkeit mit Salpetersäure an und leitet nöthigenfalls noch Schwefelwasserstoff ein. (Vor dem Zusatz der Salpetersäure muss die Flüssigkeit verdünnt, auch ein grösserer Ueberschuss

von Salpetersäure vermieden werden, sonst färbt sich die Lösung in Folge der Zersetzung der frei gewordenen Ferrocyanwasserstoffsäure blau).

In der von den Oxyden und Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit hat man das Cyan also stets (im Falle man nämlich wirklich mit Verbindungen zusammengesetzter Cyan-Radicale zu thun hat) als Ferrocyan- etc. Kalium. Aus den meisten derselben (dem Ferrocyan-, Ferridcyan-, Chromidcyan- und Manganocyan-Kalium) wird das Cyan theilweise als Cyanwasserstoffsäure abgeschieden, wenn man ihre Lösungen mit Schwefelsäure kocht, und kann also auf diese Art leicht aufgefunden werden, wenn die directe Nachweisung der Radicale nicht gelingen sollte. — Das Kobaltidcyankalium aber kann durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, daher man darauf hingewiesen ist, das darin enthaltene zusammengesetzte Radikal als solches (mittelst Nickel-, Mangan-, Zinklösung etc.) zu erkennen. — Durch Schmelzen mit Salpeter werden sämmtliche in Rede stehenden Verbindungen, auch das Kobaltidcyankalium, zersetzt. Dampft man dieselben nicht zuvor mit einem Ueberschuss von Salpetersäure ein, so entstehen bei dem Schmelzen mit Salpeter leicht Explosionen. — Man thut überhaupt wohl daran, bei dieser Operation vorsichtig zu sein.

Will man endlich in einfachen oder zusammengesetzten Cyanverbindungen nur auf gewisse Basen prüfen und zu dem Ende die Cyanverbindung zerstören, so mischt man sie mit 3 Thln. schwefelsaurem und 1 Thl. salpetersaurem Ammon und erhitzt in einem Porzellantiegel unter einem Dunstabzuge. Schon bei mässiger Hitze erfolgt unter Verglimmen eine vollständige Zersetzung, indem sich alles Cyan in Form von Cyanammonium und von dessen Zersetzungsproducten verflüchtigt, während die Metalle als schwefelsaure Salze zurückbleiben (Bolley).

Anhang.

I.

Verhalten der wichtigsten officinellen Alkaloide zu Reagentien und deren Ausmittelung in systematischem Gange.

§. 227.

Ungleich schwieriger, als die Unterscheidung und Ausmittelung der meisten anorganischen Basen, ist die Auffindung und Trennung der Alkaloide durch Reagentien. Liegt auch ein Grund dieser grösseren Schwierigkeit darin, dass fast keine der Verbindungen, welche die Alkaloide mit anderen Körpern eingehen, völlig unlöslich oder durch Farbe und sonstige Eigenschaften besonders ausgezeichnet sind, so ist doch als der hauptsächlichste der Mangel an erschöpfenden Untersuchungen über die Salze und anderweitigen Verbindungen der Alkaloide, sowie über ihre Zersetzungsproducte zu betrachten. Aus dem letzteren Grunde folgt, dass wir die Reactionen meist nur in ihrer äusseren Erscheinung auffassen, nicht aber auf ihre Ursachen zurückführen können, wodurch es unmöglich ist, alle Bedingungen zu erkennen, welche auf das Eintreten der Reactionen modificirend einwirken.

Wenngleich daher ein Versuch, die wichtigsten Alkaloide in ihrem Verhalten zu Reagentien zu charakterisiren und daraus eine Methode zu entwickeln, wie sie von einander getrennt oder wenigstens neben einander erkannt werden können, zur Zeit den Stempel der Vollkommenheit noch nicht tragen kann; so habe ich ihn doch, mich stützend auf eine grosse Reihe eigener Versuche, gemacht, damit junge Chemiker, namentlich Pharmaceuten, für welche der Gegenstand ein besonderes Interesse hat, sich auch in dieser Art von analytischen Versuchen zu üben im Stande sind.

Wir berücksichtigen im Folgenden, behufs der Eintheilung der Alkaloide in Gruppen, weder ihr Vorkommen noch ihre Zusammensetzung,

sondern wählen, unserem speciellen Zwecke gemäss und in Uebereinstimmung mit unserem bisherigen Verfahren, das Verhalten derselben zu gewissen allgemeinen Reagentien als Eintheilungsgrund. Alle anzuführenden Reactionen sind von mir selbst vielfach geprüft worden.

Bei mehreren Alkaloiden haben neuere Untersuchungen nachgewiesen, dass sie in dem Zustande, in welchem sie nach den gewöhnlichen Darstellungsmethoden erhalten werden, in dem sie im Handel vorkommen und in der Pharmacie Verwendung finden, nicht als einfache organische Körper zu betrachten sind, sondern aus mehreren, oft vielen, einander sehr nahe stehenden Alkaloiden bestehen. So enthält z. B. das gewöhnliche Narcotin drei oder vier homologe Basen, — so hat Schützenberger durch fractionirte Krystallisation aus sogenanntem Brucin zehn verschiedene, einander in Betreff der Krystallform und des Verhaltens zu Salpetersäure gleiche, in Betreff ihrer Zusammensetzung und ihrer Löslichkeit in Wasser aber verschiedene Alkaloide dargestellt etc. — Auf diese Varietäten, welche im Hinblick auf ihre Reactionen noch so gut wie nicht studirt sind, konnte ich daher im Folgenden nicht Rücksicht nehmen, die Angaben beziehen sich vielmehr auf die Alkaloide, wie man solche bisher als rein betrachtete.

I. Flüchtige Alkaloide.

Die flüchtigen Alkaloide sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und lassen sich sowohl in reinem Zustande, als auch mit Wasser verflüchtigen. Man erhält sie daher im Destillate, wenn man ihre Salze mit starken fixen Basen und Wasser destillirt. Ihre Dämpfe bilden, mit denen flüchtiger Säuren zusammenkommend, Nebel.

1. Nicotin ($C_{10}H_7N$).

§. 228.

1. Das Nicotin stellt im völlig reinen Zustande eine farblose, nach Einwirkung der Luft aber eine etwas gelbliche oder bräunliche, ölige Flüssigkeit dar von 1,048 specif. Gewicht. Es siedet bei 250° C., zersetzt sich aber dabei zum Theil, im Wasserstoffstrom dagegen destillirt es zwischen 100° und 200° C. unzersetzt über. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen.

Das Nicotin riecht eigenthümlich, unangenehm, etwas ätherisch, an Taback erinnernd, schmeckt scharf, brennend, wirkt sehr giftig. Es bewirkt auf Papier einen langsam wieder verschwindenden durchscheinenden Flecken, es bräunt Curcuma- und bläut geröthetes Lackmuspapier. Deutlicher als bei dem reinen Nicotin

treten diese Reactionen bei seiner concentrirten wässerigen Lösung hervor.

2. Das Nicotin hat den Charakter einer ziemlich starken Base, es fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen und bildet mit Säuren Salze. Dieselben sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich, zum Theil krystallisirbar, geruchlos, aber von starkem Tabacksgeschmack. Ihre Lösungen liefern, mit Kalilauge destillirt, ein Nicotin enthaltendes Destillat. — Neutralisirt man dies mit Oxalsäure und verdampft, so erhält man oxalsaures Nicotin, welches von etwa beigemengtem oxalsauren Ammon durch Weingeist, worin ersteres löslich, letzteres unlöslich ist, getrennt werden kann.

3. Schüttelt man eine wässerige Lösung von Nicotin oder eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung eines Nicotinsalzes mit *Aether*, so wird das Nicotin von dem Aether aufgenommen. Lässt man denselben auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt das Nicotin in Tropfen und Streifen zurück. Erwärmt man das Uhrglas, so verflüchtigen sich die Tropfen in weissen, stark riechenden Dämpfen.

4. *Platinchlorid* fällt wässerige Nicotinlösungen weisslich-gelb. Der Niederschlag ist flockig. Erhitzt man die ihn enthaltende Flüssigkeit, so löst er sich, scheidet sich aber bei fortgesetztem Erhitzen sehr bald wieder aus in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen, schweren Pulvers, welches unter dem Mikroskop als aus rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint. — Versetzt man eine mit Salzsäure übersättigte ziemlich verdünnte Nicotinlösung mit Platinchlorid, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Nach einiger Zeit aber scheidet sich das Doppelsalz in, schon mit unbewaffnetem Auge erkennbaren, Kryställchen (schiefen, vierseitigen Säulen) aus.

5. *Goldchlorid* erzeugt einen röthlich-gelben, flockigen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag.

6. Eine Auflösung von *Jod in Jodkaliumlösung*, in geringer Menge zu einer wässerigen Nicotinlösung gesetzt, erzeugt einen gelben, nach einiger Zeit wieder verschwindenden Niederschlag. Fügt man mehr Jodlösung hinzu, so entsteht ein reichlicher kermesfarbiger Niederschlag. Aber auch dieser verschwindet nach einiger Zeit wieder.

7. Eine Auflösung von *Gerbsäure* bewirkt einen starken weissen Niederschlag. Fügt man etwas Salzsäure hinzu, so löst sich derselbe.

8. Fügt man zu überschüssiger *Quecksilberchloridlösung* eine wässerige Nicotinlösung, so entsteht ein reichlicher, flockiger, weisser Niederschlag. Setzt man jetzt Salmiaklösung in nicht zu geringer Menge hinzu, so löst sich derselbe ganz oder grösstentheils. Sehr bald

aber trübt sich die Flüssigkeit wieder und setzt einen schweren weissen Niederschlag ab.

2. Coniin ($C_{16}H_{15}N$).

§. 229.

1. Das Coniin stellt eine farblose, ölige, durch Lufteinwirkung braun werdende Flüssigkeit dar von 0,87 specif. Gewicht. — Es siedet im reinen Zustande bei 212° C. und destillirt, im Wasserstoffstrom, unzersetzt über, während es, in lufthaltigen Gefässen destillirt, sich bräunt und theilweise zerlegt; mit Wasserdämpfen geht es leicht über. Es löst sich in Wasser schwierig. 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur nehmen 1 Thl. Coniin auf. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Mit Weingeist und Aether mischt sich Coniin in allen Verhältnissen. — Die wässerige und alkoholische Lösung zeigen stark alkalische Reaction.

   Das Coniin hat einen sehr starken, widerlich stechenden, den Kopf einnehmenden Geruch, einen höchst scharfen und widerlichen Geschmack und wirkt sehr giftig.
2. Das Coniin ist eine starke Basis, fällt daher Metalloxyde aus ihren Lösungen ähnlich dem Ammon und bildet mit Säuren Salze; dieselben sind in Wasser und Weingeist löslich, in Aether aber fast unlöslich. Das salzsaure Coniin krystallisirt leicht; die kleinste Menge Coniin mit einer Spur Salzsäure zusammengebracht, liefert in kürzester Zeit eine entsprechende Menge nicht zerfliesslicher rhombischer Krystalle (Th. Wertheim). Die Lösungen der Coniinsalze färben sich beim Verdampfen unter theilweiser Zersetzung des Coniins bräunlich. Die Salze zeigen trocken keinen, befeuchtet einen nur schwachen Coniingeruch, entwickeln ihn aber sofort stark, wenn Natronlauge hinzugefügt wird; destillirt man dann, so geht ein coniinhaltiges Destillat über. Neutralisirt man dasselbe mit Oxalsäure, verdampft und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so löst sich das oxalsaure Coniin, während etwa beigemengtes oxalsaures Ammon ungelöst bleibt.

   Da das Coniin in Wasser schwer und in wässerigen Alkalien noch schwerer löslich ist, so trübt sich eine concentrirte Coniinsalzlösung milchig, wenn man Natronlauge zusetzt. Die anfangs ausgeschiedenen Tröpfchen vereinigen sich allmählich und sammeln sich auf der Oberfläche.
3. Schüttelt man die wässerige Auflösung eines Coniinsalzes mit Natronlauge und Aether, so wird das Coniin von dem Aether aufgenommen. Lässt man denselben auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt das Coniin in gelblich gefärbten öligen Tropfen zurück.

4. *Concentrirte Salpetersäure* färbt das Coniin schön blutroth, — *Schwefelsäure* purpurroth, später olivengrün.
5. *Goldchlorid* erzeugt einen gelblich-weissen, in Salzsäure nicht löslichen, *Quecksilberchlorid* einen starken weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. *Platinchlorid* fällt die wässerige Lösung der Coniinsalze nicht, denn die dem Platinsalmiak entsprechende Coniinverbindung ist zwar in Weingeist und Aether unlöslich, aber in Wasser löslich.
6. Zu einer Lösung von *Jod in Jodkalium* und Wasser, sowie zu Gerbsäurelösung verhält sich Coniin wie Nicotin.
7. *Chlorwasser* erzeugt in einer Mischung von Wasser und Coniin eine starke weisse Trübung.

Die flüchtigen Alkaloide sind am leichtesten im reinen Zustande zu erkennen. Man wird daher zu ihrer Erkennung stets zunächst danach trachten, sie im reinen Zustande zu erhalten. Der Weg, welcher dazu gelangen lässt, ist bei Nicotin wie Coniin der nämliche und oben bereits bezeichnet. Man destillirt unter Zusatz von Natronlauge, neutralisirt durch Oxalsäure, verdampft, löst in Alkohol, lässt die Lösung verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt Natronlauge zu, schüttelt mit Aether und lässt die ätherische Lösung verdunsten. Das Coniin unterscheidet sich vom Nicotin namentlich durch seinen Geruch, seine Schwerlöslichkeit in Wasser und sein Verhalten zu Chlorwasser.

II. Nicht flüchtige Alkaloïde.

Die nicht flüchtigen Alkaloide sind fest, sie lassen sich mit Wasser nicht überdestilliren.

Erste Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali oder Natron gefällt und im Ueberschuss des Fällungsmittels mit Leichtigkeit wieder gelöst werden.

Von den hier in Betracht kommenden Alkaloiden gehört in diese Gruppe nur

Morphin ($C_{34}H_{19}NO_6 = \overset{+}{M}o$).

§. 230.

1. Das krystallisirte Morphin ($\overset{+}{M}o + 2\,aq.$) stellt in der Regel farblose, glänzende, vierseitige Säulen oder (durch Fällung erhalten) ein weisses,

löst sich sehr
Wasser. Kalter
Gewichts. Die
Wasser, deutlich
h. Bei mässiger
den Aequivalente

d bildet damit die
llisirbar, leicht lös-
ether, von widerlich

ngen der Morphinsalze

in Gestalt eines weissen,
d Reiben der Glaswände
idung. Der Niederschlag
li, schwieriger in Ammon,
arem Ammon wird er, von

aures Natron bewirken den-
Ammon. Im Ueberschusse der
tzt man daher zu einer Lösung
fixes doppelt-kohlensaures Alkali
so scheidet sich, namentlich nach

Mo + 2 aq. als krystallinisches Pulver
ung, namentlich mit der Loupe, sieht man
kleinen spiessigen Krystallen besteht; bei
g erscheinen dieselben als vierseitige Säulen.
res Natron oder Kali schlagen aus den Lö-
rphinsalze nach ganz kurzer Zeit wasserhaltiges
pulver nieder. Der Niederschlag ist im Ueber-
ngsmittel unauflöslich. Angesäuerte Morphinsalz-
in der Kälte nicht gefällt.

rphin oder eine Morphinverbindung in fester Form
trirter Lösung mit starker Salpetersäure zusammen,
n eine rothe bis gelbrothe Flüssigkeit. Verdünnte Lö-
ndern ihre Farbe nach dem Zusatz der Säure in der Kälte
Erhitzen nehmen sie eine gelbe Farbe an.

les Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen von Morphinsal-
in dunkelblau. Freie Säure macht die Färbung verschwinden.
lten die Lösungen thierische oder vegetabilische Extractivstoffe
essigsaure Salze beigemischt, so wird die Färbung unrein und
der deutlich.

ringt man Jodsäure mit einer Lösung von Morphin oder mit der
eines Morphinsalzes zusammen, so scheidet sich Jod ab. Waren die

Lösungen wässerig und concentrirt, so erscheint es als kermesbrauner Niederschlag, waren sie alkoholisch oder verdünnt, so ertheilt es denselben eine braune oder gelbbraune Farbe. Setzt man der Flüssigkeit vor oder nach dem Zusatze der Jodsäure Stärkekleister zu, so wird die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend gesteigert, indem die blaue Färbung des entstehenden Jodamylums bis zu weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die braune des Jods. — Da andere stickstoffhaltige Körper (Eiweiss, Caseïn, Fibrin etc.) die Jodsäure ebenfalls reduciren, so hat diese Reaction nur einen relativen Werth.

9. Uebergiesst man Morphin in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erwärmt bis zur Auflösung des Alkaloids, verdünnt nach dem Erkalten mit ein wenig Wasser und fügt ein Körnchen chromsaures Kali hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv mahagonibraun (Otto).

Zweite Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, und welche durch doppelt-kohlensaures Natron auch aus sauren Lösungen Fällung erleiden, sofern dieselben nicht verdünnter sind als 1 : 100; Narcotin, Chinin, Cinchonin.

a. Narcotin ($C_{46}H_{25}NO_{14} = \overset{+}{N}a$).

§. 231.

1. Das krystallisirte Narcotin ($\overset{+}{N}a + aq.$) stellt in der Regel farblose, glänzende, gerade rhombische Säulen, oder (durch Alkalien gefällt) ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver dar. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich in der Kälte schwer, beim Erhitzen wird es etwas leichter aufgenommen. In Substanz ist es geschmacklos, seine alkoholische oder ätherische Lösung schmeckt sehr bitter. Pflanzenfarben verändert es nicht. Bei 170° C. schmilzt es unter Verlust von 1 Aeq. Wasser.
2. Das Narcotin löst sich leicht in Säuren, indem es sich mit denselben zu Salzen vereinigt. Dieselben reagiren immer sauer. Die mit schwachen Säuren werden durch viel Wasser und, wenn die Säuren flüchtig sind, auch beim Abdampfen zersetzt. Die meisten sind unkrystallisirbar und auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie schmecken bitter.
3. Reine, einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien fällen aus den Auflösungen der Narcotinsalze $\overset{+}{N}a + aq.$ sogleich als weisses

Pulver, welches sich bei 100facher Vergrösserung als ein Aggregat kleiner, nadelförmiger Krystalle zu erkennen giebt. Im Ueberschuss der Fällungsmittel ist der Niederschlag unlöslich. — Versetzt man eine Narcotinsalzlösung mit Ammon und mischt alsdann Aether in nicht zu geringer Menge zu, so erhält man, indem sich das abgeschiedene Alkaloid im Aether löst, zwei klare Schichten. Lässt man einen Tropfen der ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen und betrachtet den Rückstand bei 100facher Vergrösserung, so sieht man, dass er aus deutlichen, langgestreckten, zum Theil spiessigen Kryställchen besteht.

4. Von concentrirter Salpetersäure wird das Narcotin zu einer farblosen, beim Erwärmen rein gelb werdenden Flüssigkeit aufgenommen.
5. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Narcotin zu einer gelben, beim Erwärmen braun werdenden Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure jedoch, der man eine Spur Salpetersäure zugesetzt hat, löst es sich mit intensiver, blutrother Farbe. — Zusatz von etwas mehr Salpetersäure macht die Färbung verschwinden.
6. Versetzt man die Auflösung eines Narcotinsalzes mit Chlorwasser, so wird sie gelb mit einem Stich ins Grüne, fügt man Ammon zu, so erhält man eine weit intensiver gefärbte, gelbrothe Flüssigkeit.
7. Löst man Narcotin oder eine Verbindung desselben in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas fein gepulverten Braunstein zu und erhält ein paar Minuten im Kochen, so bekommt man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, aus der Ammon kein Narcotin mehr fällt. Das letztere ist nämlich durch Aufnahme von Sauerstoff übergegangen in Opiansäure, Cotarnin (eine in Wasser lösliche Basis) und Kohlensäure.

b. Chinin ($C_{40}H_{24}N_2O_4 = \overset{+}{Ch}$).

§. 232.

1. Das krystallisirte Chinin ($\overset{+}{Ch} + 6$ aq.) erscheint entweder in Form feiner, seidenartig glänzender, oft büschelförmig vereinigter Nadeln, oder als ein lockeres, weisses Pulver. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem etwas leichter löslich. Weingeist nimmt es sowohl in der Kälte als Wärme leicht auf, weniger leicht löslich ist es in Aether. Es schmeckt sehr bitter, seine Lösungen reagiren alkalisch. Beim Erwärmen verliert es die 6 Aeq. Wasser.
2. Säuren neutralisirt das Chinin vollständig. Die neutralen Salze sind meist krystallisirbar, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, sowie in Weingeist, von sehr bitterem Geschmack. Die sauren Salze lösen sich sehr leicht in Wasser, die Lösungen schillern bläulich.
3. Kali, Ammon, sowie die einfach-kohlensauren Alkalien

chonin 200 Wasser + Säure enthalten, entsteht noch der Niederschlag sogleich, seine Menge vermehrt sich beim Stehen.

6. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Cinchonin zu einer farblosen, beim Erwärmen braun und endlich schwarz werdenden Flüssigkeit aufgenommen. — Bei Zusatz von etwas Salpetersäure ist die Lösung in der Kälte ebenfalls farblos, beim Erwärmen geht sie durch Gelbbraun und Braun in Schwarz über.
7. Versetzt man die Auflösung eines Cinchoninsalzes mit Chlorwasser, so färbt sie sich nicht, fügt man Ammon zu, so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag.

Zusammenstellung und Bemerkungen.

§. 234.

Die nicht flüchtigen Alkaloide der zweiten Gruppe werden ausserdem noch durch verschiedene andere Reagentien verändert oder gefällt, die Reactionen sind jedoch nicht geeignet, die einzelnen, in die Gruppe gehörenden Alkaloide von einander zu trennen oder zu unterscheiden; so werden z. B. die Salzlösungen aller drei durch Platinchlorid gelblich-weiss, durch Quecksilberchlorid weiss, durch Galläpfeltinctur gelblich-weiss, flockig, durch eine Auflösung von Jod in Jodkalium röthlich-braun, durch Phosphormolybdänsäure gelb gefällt etc.

Die Unlöslichkeit des Cinchonins in Aether giebt, da Narcotin und Chinin darin löslich sind, das beste Mittel an die Hand, die Alkaloide der zweiten Gruppe von einander zu scheiden. Man versetzt nämlich die wässerige Lösung ihrer Salze mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Aether. Cinchonin scheidet sich aus, Chinin und Narcotin befinden sich in der ätherischen Lösung. Verdunstet man dieselbe, löst den Rückstand in Salzsäure und so viel Wasser, dass die Verdünnung 1 : 200 beträgt, und fügt alsdann doppelt-kohlensaures Natron zu, so schlägt sich das Narcotin nieder, während das Chinin gelöst bleibt. Durch Abdampfen der Lösung und Behandeln mit Wasser wird es isolirt erhalten.

Dritte Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, die aber durch doppelt-kohlensaure fixe Alkalien aus sauren Auflösungen keine Fällung erleiden, auch wenn dieselben ziemlich concentrirt sind; Strychnin, Brucin, Veratrin.

a. Strychnin ($C_{42}H_{22}N_2O_4 = \overset{+}{S}r$).

§. 235.

1. Das Strychnin stellt entweder weisse, glänzende rhombische Säulen oder (durch Fällung oder schnelles Abdampfen erhalten) ein weisses Pulver dar. Es schmeckt überaus bitter. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem kaum löslich. Absoluter Alkohol und Aether lösen es kaum, wasserhaltiger Weingeist schwierig. Beim Erhitzen schmilzt es nicht.
2. Säuren neutralisirt das Strychnin vollständig. Die Strychninsalze sind meist krystallisirbar und in Wasser löslich. Alle haben einen unerträglich bitteren Geschmack und sind, wie auch das reine Strychnin, im höchsten Grade giftig.
3. Kali und kohlensaures Natron fällen die Salzlösungen weiss. Der Niederschlag (Strychnin) ist im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich. Unter dem Mikroskop sieht man schon bei 100facher Vergrösserung, dass der Niederschlag ein Aggregat kleiner nadelförmiger Krystalle ist; bei verdünnten Lösungen erscheint derselbe erst nach einiger Zeit und stellt dann, schon dem unbewaffneten Auge sichtbare, Nadeln dar.
4. Ammon bringt denselben Niederschlag hervor wie Kali. Derselbe löst sich in überschüssig zugesetztem Fällungsmittel. Nach kurzer (bei grosser Verdünnung längerer) Zeit krystallisirt jedoch das Strychnin in, schon dem blossen Auge deutlich sichtbaren, nadelförmigen Krystallen aus der ammonhaltigen Lösung heraus.
5. Versetzt man eine neutrale Lösung eines Strychninsalzes mit doppelt-kohlensaurem Natron, so scheidet sich nach kurzer Zeit Strychnin in feinen Nadeln aus. In einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist es unlöslich. Setzt man aber einen Tropfen Säure zu (so wenig, dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt), so löst sich der entstandene Niederschlag in der frei werdenden Kohlensäure mit Leichtigkeit. Versetzt man eine saure Strychninlösung mit doppeltkohlensaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag. Erst nach

24 Stunden oder noch längerer Zeit krystallisirt in dem Maasse, als die freie Kohlensäure entweicht, Strychnin in deutlichen Prismen heraus. Kocht man eine mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigte Lösung eine Zeit lang, so entsteht, wenn die Lösung concentrirt war, sogleich, wenn sie verdünnt war, erst nach dem Einengen ein Niederschlag.

6. Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit Schwefelcyankalium, so entsteht bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnteren nach einiger Zeit, ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus platten, abgestutzten oder in spitzen Winkel zugeschärften Nadeln bestehend darstellt und im Ueberschusse des Fällungsmittels wenig löslich ist.

7. Bringt man einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure in ein Porzellanschälchen und setzt etwas Strychnin oder Strychninsalz hinzu, so erfolgt die Lösung ohne besondere Erscheinung. Fügt man aber jetzt ein Stückchen rothen chromsauren Kalis hinzu und neigt das Schälchen, so fliessen von dem Salze violette Streifen ab, und wenn man das Salz mit dem Glasstabe hin und her schiebt, färbt sich bald die ganze Flüssigkeit prächtig violett. Nach kurzer Zeit geht die blau-violette Farbe in Roth, dann in Rothgelb über (Otto). — Reibt man das Strychnin mit Bleihyperoxyd und concentrirter, 1 Procent Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure zusammen, so färbt sich die Masse erst blau, dann violett, roth und endlich zeisiggelb (E. Marchand). — Die auf die zuerst angegebene Art angestellte Reaction verliert an Schärfe oder tritt, namentlich bei salpetersaurem Strychnin, wohl auch gar nicht ein, wenn manche andere organische Verbindungen, z. B. Chinin, Zucker, Weinsteinsäure, beigemengt sind (Brieger, R. Hagen). Mittelst der zweiten Methode dagegen lässt sich Strychnin deutlich nachweisen, auch wenn es mit viel Zucker, Weinsteinsäure etc. gemengt ist. — Bei Anwesenheit von Weinsäure wende man statt der salpetersäurehaltigen Schwefelsäure reine an (R. Hagen). — Auch Ferridcyankalium ist sehr geeignet, die Reaction hervorzurufen (W. Davy). Der Farbenwechsel von Violett in Roth und Gelb erfolgt bei diesem Oxydationsmittel langsamer.

8. Quecksilberchlorid bewirkt in Strychninsalzlösungen einen weissen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in, mit der Loupe deutlich erkennbare, sternförmig gruppirte Nadeln verwandelt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit lösen sie sich und beim Erkalten erhält man die Doppelverbindung in grösseren Nadeln.

9. Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit starkem Chlorwasser, so entsteht ein weisser, in Ammon zur farblosen Flüssigkeit löslicher Niederschlag.

10. In concentrirter Salpetersäure löst sich Strychnin oder ein

Strychninsalz zu einer farblosen, beim Erwärmen gelb werdenden Flüssigkeit.

b. Brucin ($C_{46} H_{26} N_2 O_8 = \overset{+}{Br}$).

§. 236.

Das krystallisirte Brucin ($\overset{+}{Br} + 8$ aq.) stellt entweder durchsichtige, gerade rhombische Säulen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, oder ein aus kleinen Kystallblättchen bestehendes weisses Pulver dar. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, von absolutem, sowie von wasserhaltigem Alkohol wird es leicht, von Aether hingegen kaum aufgenommen. Es schmeckt sehr bitter. Beim Erwärmen schmilzt es unter Verlust seines Wassers.

Säuren neutralisirt das Brucin vollständig. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, meist krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack. Kali und kohlensaures Natron fällen aus den Brucinsalzen Brucin als weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, erscheint er als aus sehr kleinen Körnchen bestehend. Beobachtet man jedoch weiter, so sieht man, dass dieselben (unter Bindung von Wasser) sich plötzlich zu Nadeln vereinigen und dass diese wiederum sich ohne Ausnahme concentrisch gruppiren. Diese Veränderung des Niederschlages lässt sich sogar schon mit unbewaffnetem Auge ganz deutlich wahrnehmen.

Ammon fällt Brucinsalze weisslich. Der am Anfange wie Oeltröpfchen aussehende Niederschlag verwandelt sich allmählich (unter Bindung von Wasser) in kleine Nadeln. Der Niederschlag verschwindet, unmittelbar nach der Fällung, in einem Ueberschusse des Ammons mit grösster Leichtigkeit. Nach ganz kurzer Zeit (nach längerer bei verdünnten Lösungen) krystallisirt jedoch mit Krystallwasser verbundenes Brucin aus der Lösung in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln heraus, ohne sich alsdann in mehr zugesetztem Ammon wieder zu lösen.

Doppelt-kohlensaures Natron zu einer neutralen Brucinsalzlösung gesetzt, bewirkt in kurzer Zeit eine Abscheidung von mit Krystallwasser verbundenem Brucin in Gestalt seidenglänzender, concentrisch gruppirter Nadeln, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht, wohl aber in freier Kohlensäure (vergl. Strychnin) löslich sind. Saure Brucinsalzlösungen werden nicht gefällt. Erst nach langer Zeit scheidet sich, mit dem Entweichen der Kohlensäure, die oben genannte Verbindung in regelmässigen, verhältnissmässig grossen Krystallen ab.

Bringt man Brucin oder eine Verbindung desselben mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so erhält man eine im ersten

Moment hochrothe, dann gelbrothe, intensiv gefärbte Lösung, welche beim Erwärmen gelb wird. Setzt man der bis zu diesem Punkt erwärmten Flüssigkeit, gleichgültig ob concentrirt oder nach dem Verdünnen mit Wasser, Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht die wenig intensive, gelbe Farbe in eine höchst intensive, violette über.

7. Versetzt man eine Brucinsalzlösung mit Chlorwasser, so wird sie schön hellroth, setzt man Ammon zu, so geht die Farbe in Gelbbraun über.
8. Bringt man Brucin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich zu einer wenig intensiv gefärbten, rosarothen Flüssigkeit.
9. Versetzt man Brucinsalzlösungen mit Schwefelcyankalium, so entsteht in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwände, ein körnig krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe als verschiedenartig an einander gereihte, polyëdrische Krystallkörner.
10. Quecksilberchlorid erzeugt ebenfalls einen weissen, körnigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus kleinen rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint.

c. Veratrin ($C_{64} H_{52} N_2 O_{16}$) = $\overset{+}{V}e$.

§. 237.

1. Das Veratrin stellt farblose, an der Luft porzellanartig werdende Säulchen, häufig auch nur ein weisses Pulver dar, von brennend scharfem, nicht bitterem Geschmack und höchst giftiger Wirkung. Sein Staub erregt, in geringster Menge in die Nase kommend, das heftigste Niesen. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol nimmt es leicht, Aether schwieriger auf. Bei 115° C. schmilzt es wie Wachs und gesteht beim Erkalten alsdann zu einer durchscheinenden gelben Masse.
2. Säuren neutralisirt das Veratrin vollständig. Die Salze sind theils krystallisirbar, theils trocknen sie gummiartig ein. Sie sind in Wasser löslich und von scharfem, brennendem Geschmack.
3. Kali, Ammon und einfach-kohlensaure Alkalien bewirken in den Auflösungen der Veratrinsalze einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, nicht krystallinisch ist. Nach einigen Minuten verändert derselbe jedoch seinen Zustand, und beobachtet man jetzt wieder, so sieht man anstatt des Gerinnsels, als welches der Niederschlag am Anfang erschien, hie und da kleine, aus kurzen Säulchen gebildete Krystallgruppen. Der Niederschlag ist im Ueberschuss von Kali und kohlensaurem Kali nicht auflöslich. Ammon nimmt in der Kälte ein wenig auf, beim Erhitzen scheidet sich die gelöste Portion wieder ab.

4. Zu doppelt-kohlensaurem Natron und Kali verhalten sich die Salze des Veratrins, wie die des Strychnins und Brucins. Beim Kochen scheidet sich jedoch das Veratrin auch aus verdünnten Lösungen leicht ab.
5. Bringt man Veratrin mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so ballt es sich zu harzartigen Klümpchen, welche sich langsam mit wenig intensiver, rothgelber Farbe lösen.
6. Bringt man Veratrin in concentrirte Schwefelsäure, so ballt es sich ebenfalls harzartig zusammen. Die Klümpchen lösen sich aber leicht zu einer wenig intensiven, gelben Flüssigkeit, deren Farbe immer dunkler gelb wird, durch Rothgelb in ein intensives Bluthroth übergeht, dann carmoisinroth und nach längerer Zeit violett wird.
7. Schwefelcyankalium erzeugt nur in concentrirteren Lösungen der Veratrinsalze einen flockig-gelatinösen Niederschlag.
8. Versetzt man eine Veratrinsalzlösung mit Chlorwasser, so färbt sie sich gelblich, bei Zusatz von Ammon wenig intensiv bräunlich. In concentrirten Lösungen entsteht durch Chlor ein weisser Niederschlag.

Zusammenstellung und Bemerkungen.

§. 238.

Auch die Alkaloide der dritten Gruppe werden noch durch mehrere andere Reagentien gefällt, so durch Galläpfeltinctur, durch Platinchlorid, durch Auflösung von Jod in Jodkalium, durch Phosphormolybdänsäure etc. Die Reactionen sind aber von analytischem Gesichtspunkte aus von geringerem Interesse, weil sie allen gemeinschaftlich sind [1]).

Das Strychnin lässt sich von Brucin und Veratrin durch absoluten Alkohol, in dem es unlöslich ist, während sich die letzteren darin leicht lösen, trennen. Erkennen kann man es am besten an der Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, Bleihyperoxyd oder Ferridcyankalium, sowie an seiner unter dem Mikroskop zu beobachtenden Krystallform, wenn es durch Alkalien gefällt wurde, oder endlich an der Form der durch Schwefelcyankalium oder Quecksilberchlorid entstehen-

---

[1]) Löst man den in einer Strychninsalzlösung durch Jod enthaltendes Jodkalium entstehenden braunrothen Niederschlag in schwefelsäurehaltigem Weingeist und lässt verdunsten, so erhält man säulenförmige, stark polarisirende Krystalle von schwefelsaurem Jodstrychnin. de Vrij und van der Burg (Jahresber. von Liebig und Kopp 1857. 602). Ob diese Reaction für Strychnin charakteristisch ist, ergiebt sich erst dann, wenn auch die optischen Eigenschaften der analogen Verbindungen der übrigen Alkaloide untersucht worden sind.

den Niederschläge. — Brucin und Veratrin lassen sich nicht gut von einander trennen, wohl aber neben einander erkennen. Zu diesem Behufe wählt man für Brucin am besten die Reactionen mit Salpetersäure und Zinnchlorür oder Schwefelammonium, oder auch die Beobachtung der Krystallform des in Brucinsalzlösungen durch Ammon entstehenden Niederschlages. — Um Veratrin von Brucin, wie auch von allen anderen abgehandelten Alkaloiden zu unterscheiden, genügt es, sein Verhalten in gelinder Wärme, welches keins der anderen mit ihm theilt, sowie auch seine Form, wenn es durch Alkalien gefällt wird, zu beobachten. Um es neben Brucin zu erkennen, wählt man die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

Den abgehandelten Alkaloiden wollen wir endlich noch, obgleich es nicht in diese Classe chemischer Verbindungen gehört, das Salicin an die Seite stellen.

§. 239.

Salicin ($C_{26} H_{18} O_{14}$).

1. Das Salicin erscheint entweder in weissen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, oder, wenn diese sehr fein und klein sind, als ein seidenglänzendes Pulver. Es schmeckt bitter. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, von Aether wird es nicht aufgenommen.
2. Das Salicin wird durch kein Reagens in der Art gefällt, dass es in dem Niederschlage noch als solches vorhanden wäre.
3. Bringt man Salicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so färbt es sich intensiv blutroth, indem es sich harzartig zusammenballt, ohne sich zu lösen. Die Schwefelsäure selbst färbt sich anfangs nicht.
4. Versetzt man eine wässerige Salicinlösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und kocht kurze Zeit, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und setzt einen feinkörnigen, krystallinischen Niederschlag ab (Saliretin).

Systematischer Gang zur Auffindung der abgehandelten nicht flüchtigen Alkaloide und des Salicins.

§. 240.

Bei der Aufstellung der im Folgenden unter I. und II. zu beschreibenden Gänge wurde vorausgesetzt, dass man eins oder mehrere der

besprochenen nicht flüchtigen Alkaloide durch Vermittelung einer Säure in concentrirter wässeriger Auflösung habe, und dass die Lösung frei sei von anderweitigen, die Reactionen verdeckenden oder modificirenden Substanzen. Wenn wir die unter diesen Bedingungen einzuhaltenden Wege kennen gelernt haben werden, wollen wir in III. die Methoden besprechen, deren man sich am zweckmässigsten bedient, um den störenden Einfluss von Farb- oder Extractivstoffen etc. zu beseitigen.

I. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen nur eines derselben vorausgesetzt wird.

§. 241.

1. Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.
   a. Es entsteht kein Niederschlag: deutet mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit aller Alkaloide, lässt Salicin vermuthen. Man überzeugt sich von seiner Gegenwart durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und ferner mit Salzsäure (vergl. §. 239).
   b. Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt tropfenweise soviel Kali oder Natron hinzu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.
      α. Der Niederschlag verschwindet: Morphin. Ueberzeugung durch Versetzen eines anderen Theils der Lösung mit Jodsäure, sowie durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit Salpetersäure (§. 230).
      β. Der Niederschlag verschwindet nicht: Anwesenheit eines Alkaloids der zweiten oder dritten Gruppe. Man geht zu 2 über.
2. Zu einem zweiten Theile der ursprünglichen Lösung setzt man zwei oder drei Tropfen verdünnte Schwefelsäure, ferner eine gesättigte Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, bis die saure Reaction eben verschwindet; alsdann reibt man die Gefässwände unter der Flüssigkeit heftig und lässt die Mischung eine halbe Stunde lang stehen.
   a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man geht zu 3 über.
   b. Es entsteht ein Niederschlag: Narcotin, Cinchonin, vielleicht auch Chinin (da dessen Fällbarkeit durch doppelt-kohlensaures Natron ganz abhängig ist vom Zustande der Verdünnung). Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon im Ueberschusse, dann (eine nicht zu geringe Menge) Aether und schüttelt.

α. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether gelöst, man hat zwei klare Flüssigkeitsschichten: Narcotin oder Chinin. Zur Unterscheidung beider prüft man eine neue Portion der ursprünglichen Lösung mit Chlorwasser und Ammon. Wird die Lösung grün, so ist Chinin, wird sie gelbroth, Narcotin zugegen.

β. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht gelöst: Cinchonin. Zur Ueberzeugung prüft man das Verhalten beim Erhitzen (§. 233. 3).

3. Man bringt in einem Uhrglase ein Theilchen der ursprünglichen Substanz oder des durch Abdampfen der Lösung zu erhaltenden Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure zusammen.

a. Man erhält eine rosarothe Lösung, welche bei Zusatz von Salpetersäure hochroth wird: Brucin. Ueberzeugung durch die Reaction mit Salpetersäure und Zinnchlorür (§. 236. 6).

b. Man erhält eine gelbe, allmählich gelbroth, blutroth und carmoisinroth werdende Lösung: Veratrin.

c. Man erhält eine farblose Lösung, welche sich auch nach einigem Stehen nicht färbt.

Man fügt zu derselben ein Körnchen chromsaures Kali, tief blaue Färbung: Strychnin, keine Veränderung: Chinin. Ueberzeugung durch Chlorwasser und Ammon.

II. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen mehrere oder alle vorausgesetzt werden.

§. 242.

1. Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit aller Alkaloide. Hindeutung auf Salicin; Ueberzeugung wie oben §. 241. 1. a.

b. Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt tropfenweise soviel Kali oder Natron hinzu, bis die Flüssigkeit ganz stark alkalisch reagirt.

α. Der Niederschlag verschwindet: Abwesenheit aller Alkaloide der zweiten und dritten Gruppe. Hindeutung auf Morphin. Ueberzeugung wie oben (§. 241. 1. b. α). — Prüfung auf Salicin nach 4.

β. Der Niederschlag verschwindet nicht oder wenigstens nicht vollständig. Man filtrirt denselben ab und verfährt damit nach 2. Das Filtrat sättigt man mit Kohlensäure (oder

versetzt man mit doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali) und dampft kochend bis fast zur Trockne ein. Löst sich der Rückstand klar in Wasser, so ist kein Morphin zugegen; ein unlöslicher Rückstand dagegen deutet darauf hin. Ueberzeugung wie oben (§. 241. 1. b. α).

2. Den in §. 242. 1. b. β erhaltenen und abfiltrirten Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure, so dass die Lösung ein wenig Säure im Ueberschuss enthält, fügt eine Auflösung von doppelt-kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction hinzu, rührt heftig reibend um und lässt eine Stunde stehen.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man dampft die Lösung kochend ein fast bis zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kaltem Wasser auf. Bleibt hierbei kein unlöslicher Rückstand, so geht man zu 4. über, bleibt einer, so untersucht man denselben nach 3. auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin.

b. Es entsteht ein Niederschlag. (Derselbe kann Narcotin, Cinchonin und auch Chinin enthalten, vergl. §. 241. 2. b.) Man filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat wie in §. 242. 2. a, mit dem Niederschlage aber also:

Man wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, löst ihn in wenig Salzsäure, setzt Ammon im Ueberschuss, dann eine nicht zu kleine Menge Aether zu.

α. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether vollständig gelöst, man hat zwei klare Schichten: Abwesenheit des Cinchonins, Anwesenheit des Chinins oder Narcotins. — Man verdampft die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand mit ein wenig Salzsäure und soviel Wasser auf, dass die Verdünnung wenigstens 1 : 200 ist, fügt doppelt-kohlensaures Natron zu, bis neutral, und lässt einige Zeit stehen. Niederschlag: Narcotin (Ueberzeugung durch Chlorwasser und Ammon); die klar bleibende oder vom Narcotin abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, löst ihn in Salzsäure, setzt Chlorwasser und Ammon zu. Grüne Färbung: Chinin.

β. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht oder nicht vollständig gelöst: Cinchonin, vielleicht auch Chinin oder Narcotin. Man filtrirt ab und prüft das Filtrat, wie in α, auf Chinin und Narcotin, der Niederschlag ist Cinchonin und kann nach §. 233. 3. näher geprüft werden.

3. Mit dem in §. 242. 2. a durch Abdampfen der mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzten Flüssigkeit erhaltenen, in Wasser unlöslichen, und damit ausgewaschenen Rückstande verfährt man zur Untersuchung desselben auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin folgendermaassen:

   Man trocknet ihn im Wasserbade und digerirt ihn mit absolutem Alkohol.

   a. Er löst sich vollständig: Abwesenheit des Strychnins, Anwesenheit des (Chinins) Brucins oder Veratrins. Zu ihrer näheren Erkennung verdampft man die alkoholische Lösung im Wasserbade zur Trockne, theilt, falls man oben schon Chinin gefunden hat, den Rückstand in zwei Theile und prüft den einen mittelst Salpetersäure und Zinnchlorür auf Brucin (§. 236. 6), den anderen mit concentrirter Schwefelsäure auf Veratrin (§. 237. 6). — hat man dagegen noch kein Chinin gefunden, so theilt man den Rückstand in drei Theile, a, b und c, prüft a und b wie angegeben auf Brucin und Veratrin, c aber mit Chlorwasser und Ammon auf Chinin. — Wäre jedoch Brucin zugegen, so müsste man c in Salzsäure lösen, Ammon und Aether zufügen, längere Zeit stehen lassen, die ätherische Lösung verdampfen und den Rückstand auf Chinin prüfen.

   b. Er löst sich nicht oder wenigstens nicht vollständig: Anwesenheit des Strychnins, vielleicht auch des (Chinins) Brucins und Veratrins. Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat zur Entdeckung des (Chinins) Brucins und Veratrins nach §. 242. 3. a, den Niederschlag prüft man zur Vergewisserung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali (§. 235. 7).

4. Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Salicin übrig. Man versetzt zu diesem Behufe einen neuen Theil der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure und kocht eine Zeit lang. Entsteht kein Niederschlag, so ist die Abwesenheit, entsteht einer, die Gegenwart des Salicins erwiesen. Ueberzeugung durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure (§. 239. 3).

III. Ausmittelung der Alkaloide bei Gegenwart extractiver und färbender, vegetabilischer oder animalischer Materien.

§. 243.

Ungleich schwieriger, als unter den zuvor angenommenen Bedingungen, ist die Nachweisung der Alkaloide bei Gegenwart schleimiger, extractiver und färbender Stoffe; auch lässt sich kein zuverlässiges Mittel

bezeichnen, um durch einen vorläufigen Versuch im Allgemeinen zu entscheiden, ob eins der in Rede stehenden Alkaloide überhaupt zugegen ist oder nicht. — Ich theile nun im Folgenden verschiedene Verfahrungsweisen mit, welche eine Trennung der Alkaloide von den anderweitigen Stoffen und somit auch eine Erkennung jener gestatten. Je nach Umständen wird man bald die eine, bald die andere Methode zu wählen haben.

1. Methode von Stas zur Auffindung giftiger Alkaloide [1]).

Dieselbe gründet sich a. darauf, dass die sauren Salze der Alkaloide in Wasser und Weingeist löslich sind, b. darauf, dass die Alkaloide, selbst die in Aether schwer löslichen, in ätherische Lösung übergehen, wenn man die wässerige Lösung eines ihrer Salze mit kohlensaurem oder reinem fixen Alkali im Ueberschuss versetzt und das Ganze wiederholt mit Aether schüttelt. — Bei der Reinigung der Alkaloide von anderen, in Aether löslichen Stoffen kommt endlich c. der Umstand in Betracht, dass die Salze der Alkaloide in Aether unlöslich sind, und dass man daher eine wässerige Lösung des sauren schwefelsauren Alkaloids erhält, wenn man die ätherische Lösung des reinen Alkaloids mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt. — Ich theile nachstehend zuerst das unveränderte Verfahren von Stas mit, und füge unter 2. die zweckmässigen Modificationen zu, welche Otto vorgeschlagen und begründet hat.

a. Ist die organische Base in dem Inhalte des Magens oder der Eingeweide, in Speisen oder überhaupt in breiartigen Materien aufzusuchen, so erwärmt man diese mit dem doppelten Gewichte starken Alkohols unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gramm Weinsäure oder Oxalsäure auf 70 bis 75° C. — Nach völligem Erkalten wird abfiltrirt und das Unlösliche mit starkem Alkohol nachgewaschen.

Sollen die Basen in Herz, Leber, Lunge oder ähnlichen Organen nachgewiesen werden, so zerschneidet man solche fein, befeuchtet sie mit dem nach obiger Angabe angesäuerten Alkohol, presst aus, wiederholt dies, bis alles Lösliche ausgezogen ist, und filtrirt die vereinigten Flüssigkeiten.

b. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden nunmehr bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur eingeengt und, wenn sich hierbei nichts Unlösliches ausscheidet, bis fast zur Trockne verdampft. Es geschieht dies entweder unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit oder ohne Verdünnung der Luft, oder auch in einer Retorte, durch deren Tubulus man einen Luftstrom einleitet.

Scheiden sich beim Eindampfen fette Materien oder andere Stoffe unlöslich aus, so filtrirt man die eingeengte Flüssigkeit durch ein mit

---

[1]) Bull. de l'académie de médecine de Belgique IX. 304. — Jahrb. f. prakt. Pharm. XXIV. 313. — Jahresber. von Liebig und Kopp 1851. 640.

Wasser benetztes Filter und verdampft das Filtrat, nach einer der oben bezeichneten Arten, bis fast zur Trockne.

c. Den Rückstand digerirt man mit kaltem absoluten Alkohol, filtrirt, wäscht den nicht löslichen Rückstand mit Alkohol vollständig aus, lässt die alkoholische Lösung an der Luft oder im Vacuum verdunsten, löst den sauren Rückstand in wenig Wasser und setzt so lange doppeltkohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen erfolgt.

d. Man übergiesst und schüttelt darauf das Ganze mit dem 4- bis 5fachen Volum reinem, weinölfreiem Aether, stellt es ruhig hin und lässt etwas von dem oben aufschwimmenden Aether auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten. Bleiben hierbei ölige Streifen auf dem Uhrglase, die sich nach und nach zu einem Tropfen ansammeln und — gelinde erwärmt — einen unangenehmen, stechenden und erstickenden Geruch verbreiten, so hat man Grund, auf eine flüssige flüchtige Base zu schliessen, während ein fester Rückstand oder eine trübe Flüssigkeit, in welcher feste Theilchen suspendirt sind, eine nicht flüchtige, feste Base vermuthen lässt. Der Geruch kann in dem Fall animalisch, unangenehm sein, aber er ist nicht stechend, wie bei flüchtigen Basen. Geröthetes Lackmuspapier wird dauernd gebläut. — Bliebe kein Rückstand, so fügt man der Flüssigkeit etwas Natron- oder Kalilauge zu und schüttelt mit mehrmals erneutem Aether, welcher alsdann die Basis aufnimmt. — Aus der Voraussetzung, dass die vorhandenen Basen in die ätherische Lösung übergehen sollen, ergiebt sich, dass das Verfahren von Stas sich vorzugsweise auf die giftigen Alkaloide bezieht, welche in Aether löslich, wennschon zum Theil schwer löslich sind. Die Basen, welche Stas namentlich als solche aufführt, die mittelst seines Verfahrens entdeckt werden können, sind folgende: Coniin, Nicotin, Anilin, Picolin, Petinin, Morphin, Codeïn, Brucin, Strychnin, Veratrin, Colchicin, Delphinin, Emetin, Solanin, Aconitin, Atropin und Hyoscyamin.

α. Man hat Grund, auf eine flüchtige Base zu schliessen.

Man fügt zu dem Inhalte des Gefässes, aus dem man die Probe Aether abgegossen hatte, ein bis zwei Cubikcentimeter starke Kali- oder Natronlauge, schüttelt, giesst nach dem Ablagern den Aether in einen Kolben ab und wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Aether noch drei- oder viermal, bis eine Probe des zuletzt abgegossenen Aethers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man vermischt jetzt die ätherische Flüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure, ($1\,SO_3, HO : 5\,aq.$), bis die umgeschüttelte Flüssigkeit sauer reagirt, lässt sich ablagern, giesst den Aether von der sauren wässerigen Flüssigkeit ab und behandelt letztere auf gleiche Art nochmals mit Aether.

aa. Die rückständige saure Lösung (welche schwefelsaures Ammon, — Nicotin, — Anilin, — Picolin und Petinin enthalten kann, beziehungsweise enthalten muss, da diese Basen in ihrer Verbindung mit

bezeichnen, um durch einen vorläufigen Versuch zu ermöglich sind, und in der sich ausserdem scheiden, ob eins der in Rede stehenden Alkaloide oder grössere Theil desselben findet) verst oder nicht. — Ich theile nun im Folgenden Methoden- oder Kalilösung bis zum Vorwalten, weisen mit, welche eine Trennung der Alkaloide und die freigewordenen Basen wiederum auf-Stoffen und somit auch eine Erkennung der Alkaloide überlässt ihn — bei möglichst niedriger ständen wird man bald die eine, oder die andern Verdunstung und bringt das den Rückhaben.

1. Methode von Stas zur Auffindung der Alkaloide.

Dieselbe gründet sich auf den Umstand, dass in Wasser und Weingeist lösliche Alkaloide selbst die in Aether schwer lösliche, wenn man die wässrige Lösung der reinem fixen Alkali im Ueberschuss mit Aether schüttelt. — Bei dem in Aether löslichen Stoffen, dass die Salze der Alkaloide daher eine wässrige Lösung, wenn man die Lösung zuletzt eine kurze Zeit ins Vacuum über Operation entweicht der Aether, wie auch flüchtige organische Base (deren Natur nun zurückbleibt.

Schwefelsaures Verfahren von Otto

Einge

uren Lösung abgegossene Aether enterien, welche derselbe der alkalischen Flüssighinterlässt daher bei freiwilligem Verdunsten gelb gefärbten Rückstand von widrigem Geruch, was schwefelsaures Coniin vorfindet, sofern diese

und, auf eine nicht flüchtige, feste Base zu schliessen.

e Lösung, welche man durch Erschöpfen des entweder kohlensaurem Natron oder ausserdem mit Kali- oder setzten, zuvor sauer gewesenen Rückstandes (siehe c hat, überlässt man, nachdem einige Tropfen Alkohol sind, der freiwilligen Verdunstung. Erhält man hierbei deutlich krystallisirt und hinlänglich rein, so fügt man mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers zu, wo-ie Masse in der Regel in einen fettigen, der Schale anhaf- und in eine saure wässerige Lösung scheidet, in der die ures schwefelsaures Salz gelöst ist. Man decantirt oder filtrirt wäscht mit wenig schwach angesäuertem Wasser aus und ver-e Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure stark. Den d vermischt man mit einer ganz concentrirten Lösung von rei-lensauren Kali, behandelt das Ganze mit absolutem Alkohol, de- und lässt die alkoholische Flüssigkeit verdunsten, wobei alsdann se rein oder fast rein zurückbleibt.

Modificationen des Stas'schen Verfahrens von Otto [1]).

Bei dem in 1. beschriebenen Verfahren von Stas geht vorhandenes Morphin nur dann in die Aetherlösung über, wenn man unmittelbar

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 44., auch dessen Anleitung zur Ausmittelung der Gifte.

nach dem Zusatz des doppelt-kohlensauren Natrons (1. c.) mit Aether schüttelt und den Aether bald abgiesst. Schüttelt man dagegen erst nach längerer Zeit mit Aether, so bleibt dem Morphin Zeit, sich krystallinisch auszuscheiden, in welchem Falle es in Aether so gut als unlöslich ist (v. Pöllnitz), — und lässt man die Aetherlösung längere Zeit stehen, bevor man sie abgiesst, so scheidet sich das gelöste Morphin wieder in kleinen Krystallen an der Glaswand ab. — Da es somit immerhin leicht möglich ist, dass das Morphin ganz oder fast ganz bei der Behandlung mit Aether ungelöst bleibt, so versäume man nie, die in 1. d. erhaltene, mit Aether mehrmals ausgezogene alkalische Flüssigkeit, nachdem man sie mit etwas mehr Natronlauge versetzt hat, um etwa ausgeschiedenes Morphin zu lösen, und nachdem der noch beigemischte Aether verdunstet ist, mit einer concentrirten Salmiaklösung zu vermischen und an der Luft offen stehen zu lassen, um auf diese Art dem Morphin Gelegenheit zu geben, herauszukrystallisiren.

b. Anstatt der oben (1. β.) angegebenen Methode zur Ausmittelung nicht flüchtiger Alkaloide, empfiehlt Otto, gestützt auf zahlreiche Erfahrungen, die folgende, welche im Principe mit der völlig übereinkommt, welche Stas für die flüchtigen Basen empfohlen hat.

Man lässt die Aetherlösung verdunsten, löst das zurückbleibende unreine Alkaloid in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und schüttelt diese Lösung wiederholt mit Aether, welcher das saure schwefelsaure Alkaloid ungelöst lässt, während er die fremden organischen Stoffe löst und entfernt. Man versetzt jetzt die saure wässerige Lösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, schüttelt wiederholt mit Aether (um die in Freiheit gesetzten Alkaloide zu lösen) und lässt die Aetherlösung verdunsten, in welchem Falle die gelösten Alkaloide sehr rein, zum grossen Theile krystallinisch, zurückbleiben.

c. Am meisten empfiehlt aber Otto die Behandlung des Alkaloides als Salz mit Aether, bevor man es durch ein Alkali abscheidet und mit Aether aufnimmt. — Man schüttele daher, wenn man dieses Verfahren einhalten will, die in 1. c. genannte saure wässerige Flüssigkeit, welche das Alkaloid in Verbindung mit Weinsäure oder Oxalsäure enthält, wiederholt mit Aether, so lange derselbe noch gefärbt wird und beim Verdunsten einen Rückstand hinterlässt, dann erst füge man kohlensaures Natron hinzu, löse das Alkaloid durch Aether und verfahre überhaupt so, wie es in 1. d. angegeben ist. Man erhält alsdann beim Verdampfen des Aethers das Alkaloid sogleich sehr rein.

3. Methode, welche Graham und A. W. Hofmann anwendeten, um Strychnin in Bier nachzuweisen [1]).

Diese Methode, welche sich auf die schon früher bekannte Thatsache stützt, dass eine Strychninsalzlösung, mit Thierkohle geschüttelt, ihr Strychnin an die Kohle abgiebt, wird sich ohne Zweifel auch zur Auffindung anderer Alkaloide häufig anwenden lassen. Sie wird folgendermaassen ausgeführt:

Man schüttelt die auf Strychnin zu untersuchende wässerige, neutrale oder schwach saure Flüssigkeit mit Thierkohle (Graham und Hofmann wendeten auf das Liter Flüssigkeit 30 Gramm an), lässt 12 bis 24 Stunden unter von Zeit zu Zeit wiederholtem Aufschütteln stehen, filtrirt ab, wäscht die Kohle zweimal mit Wasser aus und kocht sie sodann mit Weingeist von 80 bis 90 Proc., und zwar mit etwa vier mal so viel, als man Kohle genommen hatte, eine halbe Stunde lang, indem man das Verdampfen des Weingeistes durch eine geeignete Vorrichtung verhindert. Den von der Kohle heiss abfiltrirten Weingeist destillirt man ab, setzt zum bleibenden wässerigen Rückstand etwas Kalilauge, schüttelt mit Aether und decantirt denselben. Beim freiwilligen Verdunsten hinterlässt derselbe das Strychnin in einem hinlänglichen Grade von Reinheit, so dass es durch Reagentien leicht weiter geprüft werden kann (s. §. 235).

Dieselbe Methode wandte St. Macadam [2]) an bei seinen zahlreichen Versuchen Strychnin in Thierleichen nachzuweisen. Er behandelte die zerkleinerten Materien mit einer verdünnten wässerigen Auflösung von Oxalsäure in der Kälte, filtrirte durch Muslin, wusch mit Wasser aus, erhitzte zum Sieden, filtrirte noch warm von coagulirten eiweissartigen Materien ab, schüttelte mit Kohle und verfuhr wie angegeben. Nach seinen Mittheilungen war der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand in der Regel unmittelbar zur Prüfung auf Strychnin geeignet. War dies nicht der Fall, so behandelte er den Rückstand nochmals mit Oxalsäurelösung und wiederholte das Verfahren mit Thierkohle.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. 83. 39.

[2]) Pharm. Journ. Trans. XVI. 120. 160. — Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1856. 759.

4. Verfahrungsweisen zur Nachweisung des Strychnins, welche auf der Anwendung des Chloroforms beruhen [1]).

a. Nach Rodgers und Girdwood [2]).

Man digerirt die zu prüfende Substanz mit verdünnter Salzsäure (1 Säure, 10 Wasser), filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit Weingeist, verdampft den Auszug, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Ammon, fügt etwa $^1/_2$ Unze (15 Grm.) Chloroform hinzu, schüttelt, bringt das Chloroform mittelst einer Pipette in eine Schale, verdunstet im Wasserbade, befeuchtet den Rückstand zur Verkohlung fremder organischer Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure, behandelt nach einigen Stunden mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird wieder mit Ammon übersättigt und mit etwa 1 Drachme (4 Grm.) Chloroform geschüttelt. Dieses Verfahren wird wiederholt, so lange der Verdampfungsrückstand des Chloroforms noch durch Schwefelsäure verkohlt wird. Von der einen reinen Rückstand gebenden Chloroformlösung bringt man mittelst eines Haarröhrchens, Tropfen nach Tropfen an denselben Fleck einer erwärmten Porzellanschale, lässt verdampfen und prüft schliesslich den Rückstand mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. — Es gelang den Genannten, auf diesem Wege selbst $^1/_{2000}$ Gran Strychnin nachzuweisen.

b. Nach E. Prollius [3]).

Man kocht zwei Mal mit Weingeist unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure aus, verdampft in gelinder Wärme, filtrirt die rückständige saure wässerige Lösung durch ein angenässtes Filter, fügt Ammon im geringen Ueberschuss, dann 20 — 25 Gran (etwa $1^1/_2$ Grm.) Chloroform hinzu, schüttelt, befreit das abgelagerte Chloroform durch Decantiren und Abschütteln mit Wasser von aller Lauge, vermischt es mit 3 Thln. Weingeist und lässt verdunsten. Ist eine einigermaassen erhebliche Menge Strychnin zugegen, so erhält man dasselbe in Krystallen.

---

[1]) Diese Methoden lassen sich jedenfalls auch zur Abscheidung anderer Alkaloide benutzen, doch ist deren Verhalten zu Chloroform noch nicht genügend festgestellt.

[2]) Pharm. Journ. Trans. XVI. 497; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1857. 603.

[3]) Chem. Centralbl. 1857. 281.

II.

Allgemeines Schema, nach dem man die Substanzen, welche zur Erlernung der qualitativen Analyse untersucht werden sollen, zweckmässig auf einander folgen lässt.

Wenn man sich mit dem Verhalten der Körper zu Reagentien vertraut gemacht, auch erlernt und erprobt hat, wie man mit Hülfe derselben Basen und Säuren verschiedener Gruppen, sowie die Glieder einer und derselben Gruppe, von einander scheidet oder neben einander erkennt, so geht man behufs der Erlernung der qualitativen chemischen Analyse zu wirklichen Untersuchungen über. Es ist nicht gleichgültig, ob man dabei in der Reihenfolge der Substanzen, die man zur Uebung analysirt, ganz regellos verfährt, oder ob man sämmtliche Untersuchungen unter einen bestimmten Gesichtspunkt bringt. Viele Wege können zum Ziele führen, aber einer ist immer der nächste. — Um auch in dieser Beziehung Anfänger nicht ohne Leitung zu lassen, theile ich in Folgendem einen Faden mit, an welchem fortschreitend man, wie die Erfahrung gelehrt hat, schnell und sicher zum Ziele gelangt.

Vor Allem muss man, so lange man zur Uebung analysirt, mit grösster Bestimmtheit erfahren können, ob die gefundenen Resultate richtig sind, weil nur dadurch das Vertrauen auf die Sicherheit des Ganges hervorgerufen und eine gewisse Zuversicht, ein gewisses nothwendiges Selbstvertrauen geweckt wird; weil nur daraus die sichere Ueberzeugung erwächst, dass man bloss durch ein geregeltes und durchdachtes Verfahren zum Ziele gelangt. Man lasse sich also die zu untersuchenden Substanzen von einem Anderen, der ihre Bestandtheile ganz genau kennt, mischen. Hat man dazu keine Gelegenheit, so ist es noch besser, man mischt sie sich selbst und weist sodann, gerade als ob man sie noch nicht wüsste, die Bestandtheile nach, als wenn man ganz unbekannte Substanzen zur Untersuchung wählt. Man gebe nur einem Anfänger ein Gemenge, dessen Bestandtheile man selbst nicht genau kennt, zum Analysiren; er findet dies und jenes, das unterliegt keinem Zweifel, wo soll er sein Vertrauen auf die Methode und auf die eigene Kraft herkommen, wenn man ihm nur antworten kann: „es ist leicht möglich, es kann wohl sein", und wenn man nicht zu sagen vermag „ja" oder „nein". —

Je nach der Individualität und den Vorkenntnissen wird der Eine für viele, der Andere nur eine geringere Anzahl von Untersuchungen machen müssen, bevor er seiner Sache gewiss wird. Ich theile das folgende Schema in hundert Nummern, weil ich zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass eine solche Anzahl zweckmässig ausgewählter Analysen für gründlichen Erlernung des Verfahrens im Durchschnitte hinreichend ist.

A. Von 1 bis 20.

Wässerige Lösungen einfacher Salze, z. B. von schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Kalk, Chlorkupfer etc.

Zur Erlernung des Ganges bei der Analyse von in Wasser löslichen Substanzen, die nur eine Base enthalten. Hierbei soll nur nachgewiesen werden, welche Base in der Flüssigkeit gelöst ist, auf den Beweis aber, dass sonst keine andere zugegen ist, wie auch auf die Auffindung der Säure, kein Gewicht gelegt werden.

B. Von 21 bis 50.

Eine Säure und eine Base enthaltende Salze etc. in fester Form (zerrieben), z. B. kohlensaurer Baryt, borsaures Natron, phosphorsaurer Kalk, arsenige Säure, Chlornatrium, Weinstein, Grünspan, schwefelsaurer Baryt, Chlorblei etc.

Zur Erlernung, wie eine feste Substanz durch Erhitzen im Röhrchen und vor dem Löthrohre einleitend geprüft und in eine zur Untersuchung geeignete Form gebracht (also aufgelöst oder aufgeschlossen) wird, wie ein Metalloxyd gefunden wird, wenn der Körper auch nicht in Wasser löslich ist, und wie man die Gegenwart einer Säure nachweist. — Base und Säure muss gefunden werden; der Beweis, dass sonst keine Bestandtheile vorhanden sind, ist nicht zu führen.

C. Von 51 bis 65.

Wässerige oder saure Lösungen mehrerer Basen.

Zur Erlernung der Trennung und Unterscheidung mehrerer Metalloxyde. Es muss der Beweis geführt werden, dass ausser den gefundenen Basen keine weiteren vorhanden sind. Die Säuren bleiben unberücksichtigt.

D. Von 66 bis 80.

Trockne Gemenge der mannigfaltigsten Art. Die Salze seien theils anorganische, theils organische, die Gemengtheile theils in Wasser oder Salzsäure löslich, theils unlöslich, also z. B. Chlornatrium, kohlensaurer Kalk und Kupferoxyd, — phosphorsaure Ammon-Magnesia und arsenige Säure, — weinsteinsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt, — phosphorsaures Natron, salpetersaures Ammon und essigsaures Kali etc.

Zur Erlernung der Behandlung mannigfach gemengter Substanzen mit Lösungsmitteln, der Auffindung mehrerer Säuren neben einander, der Erkennung der Basen auch bei Gegenwart phosphorsaurer alkalischer Erden; wie überhaupt zur Vorbereitung auf Analysen, wie sie in der Wissenschaft und im Leben vorkommen.

Es müssen alle Bestandtheile gefunden, es muss die Natur der Substanz erforscht werden.

E. Von 81 bis 100.

Gegenstände, wie sie die Natur bietet, wie sie im Handel vorkommen etc. — Brunnenwasser, Mineralien aller Art, Ackererde, Pottasche, Soda, Metalllegirungen, Farben etc.

III.

Darstellung der Resultate bei den zur Uebung analysirten Substanzen.

So lange man zur Uebung analysirt, ist es nicht gleichgültig, in welcher Weise man die Resultate aufschreibt, und wenn auch alle Darstellungsweisen des Gefundenen zuletzt dasselbe Ziel erreichen lassen, so ist doch eine geeigneter als die andere, zu einem raschen Eindringen in den Gegenstand, zu einem schnellen und doch gründlichen Umfassen des ganzen Gebietes hinzuführen.

Aus den folgenden Beispielen möge man die Art ersehen, die sich mir in der Praxis als die zweckmässigste und geeignetste dauernd bewährt hat.

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 1 *bis* 20.

Farblose Flüssigkeit von neutraler Reaction.

ClH O also kein AgO Hg_2O	HS O kein PbO „ HgO „ CuO „ BiO_3 „ CdO „ AsO_3 „ AsO_5 „ SbO_3 „ SnO_2 „ SnO „ AuO_3 „ PtO_2 „ Fe_2O_3	NH_4S O kein FeO „ MnO „ NiO „ CoO „ ZnO „ Al_2O_3 „ Cr_2O_3	NH_4O, CO_2 und NH_4Cl, weisser Niederschlag, also entweder BaO, SrO oder CaO, durch Gypslösung kein Niederschlag, also Kalk. Bestätigung durch $\overline{O}$

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 21 *bis* 50.

Weisses Pulver, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzend, alsdann unveränderlich. In Wasser löslich, Reaction neutral.

ClH O	HS O	NH_4S O	NH_4O, CO_2 und NH_4Cl O	$PO_5, 2NaO, HO$ und NH_4O, weisser Niederschlag, also Magnesia.

Die Säure kann (da die Base MgO die Substanz in Wasser löslich ist) nur Cl, J, Br, SO_3, NO_5, Ä etc. sein. Die Abwesenheit der organischen Säuren und der Salpetersäure ergiebt sich aus der vorläufigen Prüfung.

$BaCl$ erzeugt einen weissen Niederschlag. Derselbe ist in ClH unlöslich, also Schwefelsäure.

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 51 bis 100.

Weisses Pulver, beim Erhitzen in der Glasröhre bleibend gelb werdend, ohne Bildung eines Sublimates und ohne Erzeugung sichtbarer oder durch saure oder alkalische Reaction ausgezeichneter Dämpfe. Vor dem Löthrohre dehnbares Metallkorn und gelber, nach aussen beim Erkalten weisser Beschlag. — In Wasser unlöslich, mit Salzsäure aufbrausend, darin nicht völlig löslich, in Salpetersäure leicht zur ungefärbten Flüssigkeit löslich.

ClH	HS	NH_4S		NH_4O, CO_2	Beim Abdampfen kein fixer Rückstand.	Kalkhydrat entband kein Ammon.
weisser Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich, in heissem Wasser vollständig löslich, die Lösung durch SO_3 weiss gefällt: Blei.	schwarzer Niederschlag, in Schwefelammonium unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. SO_3 erzeugt weissen Niederschlag: Blei, Prüfungen auf Cu, Bi und Cd negativen Resultates.	weisser Niederschlag. Ammon allein gab keinen. Salzsaure Lösung mit Natron im Ueberschuss klar.	NH_4Cl O.	weisser Niederschlag, in Salzsäure gelöst. Durch Gypslösung nach einiger Zeit weisser Niederschlag: Strontian. Ausfällen mit schwefelsaurem Kali, Filtrat mit $\overline{O}$ auf Kalk geprüft. O.		
			HS weisser Niederschlag: Zink.			

Von Säuren hat sich Kohlensäure bereits ergeben. Von den übrigen können folgende nicht zugegen sein:

Organische Säuren und Salpetersäure nicht nach der vorläufigen Prüfung;

ClO_3 nicht, weil in Wasser ganz unlöslich;

S und SO_2 nicht, weil in Salpetersäure leicht löslich;

CrO_3 nicht wegen der Farblosigkeit der salpetersauren Lösung;

PO_5, SiO_2, FlH und $\overline{O}$ nicht, weil die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch Ammon allein nicht gefällt wurde;

BO_3 konnte in geringer Menge zugegen sein, eine Prüfung auf dieselbe gab ein negatives Resultat.

Cl, J, Br konnten in Form basischer Bleiverbindungen zugegen sein. Bei Prüfung der salpetersauren Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd entstand jedoch kein Niederschlag, somit waren sie nicht zugegen.

Also vorhanden { Basen: Bleioxyd, Zinkoxyd, Strontian.
Säuren: Kohlensäure.

IV.

Zusammenstellung

der

häufiger vorkommenden Formen und Verbindungen der beachteten Körper,

mit besonderer Berücksichtigung der Classen,

in welche sie nach ihrer Löslichkeit

in Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser

gehören.

Vorbemerkungen.

Der Kürze wegen sind die Classen, in welche die Verbindungen nach der in §. 177 gemachten Eintheilung gehören, durch Zahlen ausgedrückt. Es bedeutet also 1 einen in Wasser löslichen, — 2 einen in Wasser unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser löslichen, — 3 einen in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure unlöslichen Körper. Für die auf der Grenze stehenden Körper sind die Zahlen der betreffenden Classen verbunden angegeben. Es bezeichnet also 1 — 2 einen Körper, der in Wasser schwer löslich ist, von Salzsäure oder Salpetersäure aber gelöst wird. 1 — 3 einen in Wasser schwer löslichen Körper, dessen Löslichkeit durch Zusatz von Säuren nicht erheblich vermehrt wird, und 2 — 3 einen in Wasser unlöslichen, in Säuren schwer löslichen Körper. Ist das Verhalten einer Verbindung zu Salzsäure von dem zu Salpetersäure wesentlich verschieden, so wird es in den Anmerkungen gesagt.

Die Haloidsalze und Schwefelverbindungen sind der Uebersichtlichkeit wegen, je nachdem sie ihnen entsprechen, in den Columnen des Oxyds oder Oxyduls ohne besondere Ueberschrift des reinen Metalls angeführt. (Fortsetzung auf Seite 372).

	K O	Na O	NH_4O	Ba O	Sr O	Ca O	Mg O	Al_2O_3	Mn O	Fe O	Fe_2O_3	Co O	Ni O	[illegible]
	I	I	I	I	1	I-II	II	II	2	2	II	II	II	[illegible]
S	I	I	I	I	1	I-II	2		II	II	2	2_{15}	2_{16}	[illegible]
Cl	I	I	I_{12}	I	I	I	1	1	I	I	I_{12}	I	I	[illegible]
J	I	1	1	1	1	1	1		1	I	1			[illegible]
SO_3	I_1	I	I_{13}	III	III	I-III	I	I_{1-13}	I	I	I	I	I	[illegible]
NO_5	I	I	I	I	I	1	1	1	1	1	1	I	1	1
PO_5	1	I_{10}	1_{10}	2	2	II_{14}	2	2	2	2	II	2	2	[illegible]
CO_2	I_2	I_{11}	I	II	II	II	II		II	II		II	2	II
C_2O_3	I_3	1	I	2	2	II	2	2	2	1-2	1-2	2	2	[illegible]
BO_3	1_4	I_4	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	[illegible]
$\bar{A}$	I	I	I	I	1	I	1	1	1	1	I	1	1	I
$\bar{T}$	I_{4-9}	I_7	1_6	2	2	II	1-2	1	1-2	1-2	I_3	1	2	[illegible]
$As O_5$	I	I	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	[illegible]
$As O_3$	I	1	1	2	2	2	2			2	2	2	2	
$Cr O_3$	I	1	1	2	2	2	1	2	1		1		2	1

Anmerkungen.

1. Schwefelsaure Kalithonerde I.
2. Doppelt-kohlensaures Kali I.
3. Saures oxalsaures Kali I.
4. Boraxweinstein I.
5. Saures weinsteinsaures Kali I — II.
6. Weinsteinsaures Ammon-Kali I.
7. Weinsteinsaures Natron-Kali I.
8. Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali I.
9. Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali I.
10. Phosphorsaures Natron-Ammon I.
11. Doppelt-kohlensaures Natron I.
12. Ammoniumeisenchlorid I.
13. Schwefelsaure Ammonthonerde I.
14. Basisch phosphorsaurer Kalk II.
15. Schwefelkobalt wird von Salpetersäure ziemlich leicht, von Salzsäure sehr schwierig zersetzt, nicht officinell.
16. Schwefelnickel wie Schwefelkobalt.
17. Schwefelzink in Salpetersäure leicht, in Salzsäure etwas schwerer löslich.
18. Mennige wird von Salzsäure in Chlorblei, von Salpetersäure in vom Ueberschuss der Säure gelöst werdendes Oxyd und in braunes, in Salpetersäure unlösliches Bleisuperoxyd verwandelt.
19. Drittelessigsaures Bleioxyd I.

Fa[illegible]	CdO	PbO	SnO	SnO_2	BiO_3	CuO	Hg_2O	HgO	AgO	PtO_2	AsO_3	SbO_3	Cr_2O_3
[illegible]	2	II_{18}	2	2 et 3	2	II_{22}	II	II	2	2		II_{35}	II et III
[illegible] S	2	II	2_{20}	2_{20}	2	2_{23}	II	II	2_{30}	2_{31}		II_{36}	
Cl	1	I-III	I	I	I	I_{24}	II-III	I_{28}	III	$I_{32\cdot33}$	I_{34}	I_{37}	I et III
J	1	I-II	1	1			II	II	3				
SO_3	I	II-III	1		1	I_{25}	1-2	1_{29}	I-II	1		2	I-II
NO_5	1	I		1	I_{21}	I	I_{27}	I	I	1			I
PO_5	2	2	2			2	2	2	2				2
CO_2	2	II			2	II	2	2	2				
C_2O_3	2	2	2	1	2	2	2	2	2			1-2	1
BO_3	1-2	2	2		2	2	1						2
$\bar{A}$	1	I_{19}	1	1	1	I_{26}	1-2	1	1				1
$\bar{T}$	1-2	2	1-2		2	1	1-2	2	2			I_{38}	1
AsO_5		2			2	2	2	2	2			2	2
AsO_3		2				II	2	2	2			2	
CrO_3		II-III	2		2	1	2	1-2	2			2	2

20. Zinnsulfuret und Zinnsulfid werden von Salzsäure zersetzt und aufgelöst, von Salpetersäure in im Ueberschuss der Säure unlösliches Oxyd verwandelt. Sublimirtes Zinnsulfid wird nur von Königswasser aufgelöst.
21. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd II.
22. Kupferoxydammoniak 1.
23. Schwefelkupfer wird von Salzsäure schwierig, von Salpetersäure leicht zersetzt.
24. Ammoniumkupferchlorid I.
25. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak I.
26. Basisch essigsaures Kupferoxyd, in Wasser partiell, in Säuren vollständig löslich.
27. Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammon II.
28. Quecksilberchlorid-Quecksilberamid II.
29. Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd II.
30. Schwefelsilber nur in Salpetersäure löslich.
31. Schwefelplatin wird von Salzsäure nicht, von kochender Salpetersäure wenig angegriffen, von erhitztem Königswasser gelöst.
32. Kaliumplatinchlorid 1 — 3.
33. Ammoniumplatinchlorid 1 — 3.
34. Natrium-Goldchlorid I.
35. Antimonoxyd in Salzsäure, nicht in Salpetersäure löslich.
36. Schwefelantimoncalcium I — II.
37. Basisches Antimonchlorid II.
38. Weinsaures Antimonoxydkali I.

Die officinellen und in der Industrie häufiger angewandten Verbindungen sind mit römischen Zahlen bezeichnet.

Unter den Salzen sind im Durchschnitt die neutralen verstanden, basische und saure aber, wie auch Doppelsalze, im Falle sie officinell sind, in den Anmerkungen angeführt. Die bei den betreffenden neutralen oder einfachen Salzen stehenden kleineren Zahlen deuten auf sie hin.

Cyan, Chlorsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure kommen nur in Verbindung mit wenigen Basen öfter vor und sind daher nicht in die Tabelle aufgenommen. Die am häufigsten vorkommenden Verbindungen dieser Körper sind: Cyankalium I, Ferrocyankalium I, Ferridcyankalium I, Eisenferrocyanid (Berlinerblau) III, Ferrocyanzinkkalium II — III, chlorsaures Kali I, citronensaure Alkalien I, äpfelsaure Alkalien I, äpfelsaures Eisenoxyd I, benzoësaure Alkalien I, bernsteinsaure Alkalien I, ameisensaure Alkalien I.

Alphabetisches Register.

A.

Abdampfen 13.
Ackererde, Analyse 296.
Aepfelsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 233, in zusammengesetzten Verbindungen 268.
— Verhalten zu Reagentien 197.
Aether, als Reagens 30.
Alkalische Lösungen, Untersuchung derselben 242.
Alkaloide, Ausmittelung 355, in Speisen etc. 358.
Alkohol, als Reagens 30.
Ameisensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 234, in zusammengesetzten 269.
— Verhalten zu Reagentien 204.
Ammon, als Reagens 47.
— Entdeckung in einfachen Verbindungen 229, in zusammengesetzten 263, in Ackererden 299, in Brunnenwassern 286, in Mineralwassern 293.
— Verhalten zu Reagentien 85.
— kohlensaures, als Reagens 56.
— molybdänsaures, als Reagens 59.
— oxalsaures, als Reagens 54.
Antimon, Entdeckung in Legirungen 223.
— Verhalten 133.
Antimonoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 226, in zusammengesetzten 249, in Quellensintern 294, in Speisen etc. 318.
— Verhalten zu Reagentien 133.
Apparat, analytischer 22.
Arsen, Verhalten 137.
— Darstellung aus arseniger Säure 144, aus Schwefelarsen etc. 144. 145.
Arsenige Säure, Verhalten zu Reagentien 137.
Arsensäure, Verhalten zu Reagentien 147.
Arsenige und Arsensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 225, in zusammengesetzten 249, in Mineralwassern 290, in Quellensintern 294, in Speisen, Leichnamen etc. 305.
— Unterscheidung beider 151.
Asche von Pflanzen, Thieren, Düngern etc. Untersuchung derselben 318.
Auflösung 5.
— behufs der Analyse 220.
Aufschliessen 15.
Ausgüssen 11.
Auswaschen 11.

B.

Baryt, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 229, in einfachen unlöslichen 240, in zusammengesetzten löslichen 261, in zusammengesetzten unlöslichen 271, in Mineralwassern 290, in Quellensintern 293.
— hydrat, als Reagens 75.
— kohlensaurer, als Reagens 64.
— salpetersaurer, als Reagens 64.
— Verhalten zu Reagentien 89.
— wasser als Reagens 48.
Basen, als Reagentien, Eintheilung und Charakter 44.
Bechergläser 25.
Benzoësäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 234, in zusammengesetzten 268.
— Verhalten zu Reagentien 201.
Bernsteinsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 234, in zusammengesetzten 268.
— Verhalten zu Reagentien 200.
Blausäure, Entdeckung in Speisen, Leichnamen etc. 314.
— Verhalten zu Reagentien 183.
Blei, Verhalten 117.
Bleioxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 224. 226, in einfachen unlöslichen 238, in zusammengesetzten löslichen 242. 251, in unlöslichen 271, in Quellensintern 293, in Speisen etc. 318.
— essigsaures, als Reagens 68.
— Verhalten zu Reagentien 117.
Blutlaugensalz, als Reagens 62.
Borax, als Reagens 78.
Borsäure, Entdeckung derselben in einfachen Verbindungen 232. 237, in zusammengesetzten 264. 269, in Silicaten 280. 282, in Mineralwassern 292.
— Verhalten zu Reagentien 1[illegible].
Brom, Entdeckung in einfachen Verbindungen 231, in zusammengesetzten Verbindungen 265, in Mineralwassern 292.
— Verhalten 178.
Bromwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 178.
Brucin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 356, in zusammengesetzten 358.
— Verhalten zu Reagentien 351.
Brunnenwasser, Analyse 283.

C.

Cadmium, Verhalten 124.
Cadmiumoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 225, in zusammengesetzten 251.
— Verhalten zu Reagentien 124.
Chinin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 356, in zusammengesetzten 357.
— Verhalten zu Reagentien 345.
Chlor, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 232, in einfachen unlöslichen 239, in zusammengesetzten löslichen 265. 269, in zusammengesetzten unlöslichen 271, in Ackererden 298, in Brunnen- und Mineralwassern 285, in Silicaten 2[illegible]. 282.
— Verhalten 177.
— und Chlorwasser, als Reagens [illegible]
Chlorammonium, als Reagens [illegible].
Chlorbaryum, als Reagens [illegible]
Chlorcalcium, als Reagens [illegible].
Chloroform, als Reagens [illegible]
Chlorsäure, Entdeckung [illegible] Verbindungen [illegible]
— Verhalten zu Reagentien [illegible]
Chlorsilber, als Reagens [illegible]
Chlorwasserstoffsäure, als Reagens [illegible]
— Verhalten zu Reagentien [illegible]
Chromsäure, Verhalten [illegible]
Chromoxyd, Entdeckung [illegible] einfachen löslichen Verbindungen [illegible] zusammengesetzten [illegible] 264. [illegible] unlöslichen [illegible]
— Verhalten zu Reagentien [illegible]

Chromsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 230, in zusammengesetzten 264. 269.
— Verhalten zu Reagentien 155.
Cinchonin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 356, in zusammengesetzten 357.
— Verhalten zu Reagentien 347.
Citronensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 233. 238, in zusammengesetzten 268.
— Verhalten zu Reagentien 196.
Conijn, Verhalten zu Reagentien 341.
Curcumapapier 73.
Cyan, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 232, in zusammengesetzten löslichen 265.
Cyankalium, als Reagens auf nassem Wege 60, auf trockenem Wege 77.
Cyanmetalle, in Wasser unlösliche, Analyse 276.
Cyanwasserstoffsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 232, in zusammengesetzten 265, in Speisen, Leichnamen 314.
— Verhalten zu Reagentien 183.

D.

Decantation 11.
Destillation 14.
Destillirapparat 14.

E.

Einleitende Prüfung fester Körper 212.
— — flüssiger Körper 219.
Eisen, als Reagens 51.
— Verhalten 108.
Eisenchlorid, als Reagens 67.
Eisenoxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 225, in zusammengesetzten 256. 258, in Ackererden 298. 299.
— Verhalten zu Reagentien 109.
Eisenoxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227, in zusammengesetzten 256. 258, in Ackererden 299, in Brunnen- und Mineralwassern 284. 290.
Eisenoxydul, schwefelsaures, als Reagens 66.
— Verhalten zu Reagentien 108.
Essigsäure, als Reagens 34.
— Entdeckung in einfachen Verbindungen 234, in zusammengesetzten 269.
— Verhalten zu Reagentien 202.

F.

Fällung 8.
Ferridcyan, Entdeckung in einfachen Verbindungen 231, in zusammengesetzten 265. 275. 276.
Ferridcyankalium, als Reagens 62.
Ferridcyanwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 185.
Ferrocyan, Entdeckung in einfachen Verbindungen 231, in zusammengesetzten 265. 275. 276.
Ferrocyankalium, als Reagens 62.
Ferrocyanwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 185.
Filtration 10.
Filtrirgestell 11.
Filtrirpapier 10.
Flamme, Theile derselben 17.
Fluor, Entdeckung in einfachen Verbindungen 231. 236. 239, in zusammengesetzten löslichen 260. 266, in unlöslichen 271, in Mineralwassern 290, in Quellensintern 295, in Silicaten 280. 282.
Fluorcalcium, als Reagens 76.
Fluorwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 168.

G.

Gaslampe 23.
Gallussäure, Entdeckung in Ackererde 301.
Georginenpapier 72.
Glühen 14.
Gold, Entdeckung in Legirungen 223.
— Verhalten 127.
Goldchlorid, als Reagens 71.
Goldoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227, in zusammengesetzten 249.
— Verhalten zu Reagentien 127.
Gypslösung, als Reagens 65.

H.

Huminsäure, Entdeckung in Ackererde 301.

I.

Indigolösung, als Reagens 73.

J.

Jod, Entdeckung in einfachen Verbindungen 231, in zusammengesetzten 265. 269. 275, in Mineralwassern 292.
— Verhalten 181.
Jodsäure, Verhalten zu Reagentien 158.
Jodwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 181.

K.

Kali, als Reagens 45.
— Entdeckung in einfachen Verbindungen 230, in zusammengesetzten 263, in Ackererden 299, in Brunnen- und Mineralwassern 285, in Silicaten 279. 281.
— Verhalten zu Reagentien 83.
— antimonsaures, als Reagens 58.
— chromsaures, als Reagens 58.
— salpetrigsaures, als Reagens 57.
— schwefelsaures, als Reagens 54.
Kalk, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 229, in einfachen unlöslichen 238, in zusammengesetzten löslichen 262, in unlöslichen 271, in Ackererden 299, in Brunnen- und Mineralwassern 285.
— Verhalten zu Reagentien 92.
— schwefelsaurer, als Reagens 65.
Kalkhydrat und Kalkwasser, als Re
Kieselsäure, Entdeckung vor dem Löthrohr 218, in einfachen löslichen Verbindungen 231. 235, in unlöslichen 238, in zusammengesetzten löslichen 266. 27[illegible] in zusammengesetzten unlöslichen 271, in Ackererden 29[illegible] in Brunnen- und Mineralwassern 286.
— Verhalten zu Reagentien 174
Kieselsäuresalze, Analyse derselben 278.
Kieselfluorwasserstoffsäure, als Reagens 38.
— Verhalten zu Reagentien 16[illegible]
Kleesäure, Verhalten zu Reagentien 167.
Kobalt, Verhalten 106.
Kobaltoxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227, in zusammengesetzten 257. 258.
— Verhalten zu Reagentien 106
— salpetersaures, als Reagens [illegible]
Kohle, zu Löthrohrversuchen 3[illegible]
— Entdeckung in Verbindungen 272, in Silicaten 279.
Kohlensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 230, in zusammengesetzten 264. 269, in Ackererde 298. 299, in Brunnen- und Mineralwassern 284. 288.
— Verhalten zu Reagentien 17[illegible]
Kohlenstoff, Verhalten 173.
Kolben 25.
Königswasser, als Reagens 38
Krystallisation 7.
Kupfer, als Reagens 51.
— Verhalten 120.
Kupferoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 226, in zusammengesetzten 251, in Quellensintern 295.
— Verhalten zu Reagentien 120
— schwefelsaures, als Reagens [illegible]

L.

Lackmuspapier 72.
Lithion, Entdeckung in Mineralwassern 293.
— Verhalten zu Reagentien 88.
Löslichkeitstabelle 370.
Löthrohr 17.
Löthrohrflamme 19.

M.

Magnesia, Entdeckung in einfachen Verbindungen 229, in zusammengesetzten 262, in Ackererden 299, in Brunnen- und Mineralwassern 285.
— schwefelsaure, als Reagens [illegible]
— Verhalten zu Reagentien 93
Mangan, Verhalten 103.
Manganoxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227, in zusammengesetzten 255. 259, in Ackererden 299, in Mineralwassern 291.
— Verhalten zu Reagentien 103
Marsh'scher Apparat 141.
Metalllegirungen, ihre Untersuchung 218. 223.
Metallgifte, Entdeckung in Speisen, Leichnamen etc. 304.
Mineralwasser, Analyse 287.

Molybdänsäure, Verhalten zu Reagentien 152.
Morphin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 355, in zusammengesetzten 357.
— Verhalten zu Reagentien 342.

N.

Narcotin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 356, in zusammengesetzten 357.
— Verhalten zu Reagentien 344.
Natrium-Palladiumchlorür, als Reagens 71.
Natron, als Reagens 45.
— Entdeckung in einfachen Verbindungen 229, in zusammengesetzten 263, in Ackererden 299, in Brunnen- und Mineralwassern 285, in Silicaten 279. 281.
— Verhalten zu Reagentien 84.
— ammon, phosphorsaures, als Reagens 79.
— borsaures, als Reagens 78.
— essigsaures, als Reagens 55.
— kali, kohlensaures, als Reagens 74.
— kohlensaures, als Reagens 55. 77.
— phosphorsaures, als Reagens 54.
— salpetersaures, als Reagens 76.
— schwefligsaures, als Reagens 57.
Nickel, Verhalten 105.
Nickeloxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227, in zusammengesetzten 256. 258.
— Verhalten zu Reagentien 105.
Nicotin, Verhalten zu Reagentien 339.

O.

Oxalsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 231. 233. 235, in zusammengesetzten 260. 266.
— Verhalten zu Reagentien 167.
Oxydationsflamme 19.

P.

Palladium, Verhalten zu Reagentien 126.
Palladium-Natriumchlorür, als Reagens 71.
Phosphor, Ausmittelung in Speisen etc. 316.
— Verhalten 161.
Phosphorsalz, als Reagens 79.
Phosphorsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 231. 235, in zusammengesetzten 260. 266. 270. 273, in Ackererden 298. 299, in Brunnen- und Mineralwassern 285. 290, in Silicaten 279. 282.
— dreibasische, Verhalten zu Reagentien 148.
— einbasische, Verhalten zu Reagentien 151.
— zweibasische, Verhalten zu Reagentien 151.
Phosphorsaure alkalische Erden, Entdeckung in einfachen Verbindungen 235, in zusammengesetzten 257.
Platin, Entdeckung in Legirungen 223.
— Verhalten 129.
Platinblech und Draht 21. 25.
Platinchlorid, als Reagens 71.
Platinoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227, in zusammengesetzten 250.
— Verhalten zu Reagentien 129.
Platintiegel und deren Gebrauch 16. 25.
Porzellanschalen und Tiegel 25.
Präcipitation 8.
Probecylinder 25.

Q.

Quecksilber, Entdeckung in Speisen, Leichnamen etc. 313.
— Verhalten 115.
Quecksilberchlorid, als Reagens 69.
Quecksilberoxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 226, in zusammengesetzten löslichen 252.
— Verhalten zu Reagentien 119.
Quecksilberoxydul, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 224, in zusammengesetzten 242.
— Verhalten zu Reagentien 115.
— salpetersaures, als Reagens 69.
Quellensinter, Analyse 293.
Quellsäure, Entdeckung in Ackererden 301, in Sintern 296.
Quellsatzsäure, Entdeckung in Ackererden 301, in Sintern 296.

R.

Reagentien 26.
Reductionsflamme 19.
Rhodankalium, als Reagens 62.

S.

Säuren als Reagentien, Eintheilung und Charakter 31.
Salicin, Verhalten zu Reagentien 355, Entdeckung in einfachen Verbindungen 358, in zusammengesetzten 354.
Salpetersäure, als Reagens 34.
— Entdeckung in einfachen Verbindungen 232. 236, in zusammengesetzten löslichen 266. 269, in Ackererde 298, in Brunnen- und Mineralwassern 285. 292.
— Verhalten zu Reagentien 190.
Salpetrige Säure, Verhalten zu Reagentien 189.
Salzsäure, siehe Chlorwasserstoffsäure.
Sauerstoffbasen, als Reagentien 45.
Sauerstoffsäuren, als Reagentien 32.
Schmelzen 15.
Schwefel, Entdeckung in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 271.
— Verhalten 186.
Schwefelammonium, als Reagens 52.
Schwefelcyankalium, als Reagens 62.
Schwefeleisen 39.
Schwefelkohlenstoff, als Reagens 30.
Schwefelmetalle, Entdeckung in einfachen Verbindungen 230. 236, in zusammengesetzten 264. 269, in Silicaten 279.
Schwefelnatrium, als Reagens 53.
Schwefelsäure, als Reagens 32.
— Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 230, in unlöslichen 238, in zusammengesetzten löslichen 264, in unlöslichen 271, in Ackererden 298, in Brunnen- und Mineralwassern 285, in Silicaten 279. 282.
— Verhalten zu Reagentien 159.
Schwefelwasserstoff, als Reagens 39.
— Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 230, in zusammengesetzten 264. 269, in Mineralwassern 288.
— Verhalten zu Reagentien 186.
Schwefelwasserstoffwasser, als Reagens 39.
Schweflige Säure, Verhalten zu Reagentien 157.
Selenige Säure, Verhalten zu Reagentien 157.
Silber, Entdeckung in Speisen etc. 313.
Silberoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 224. 238, in zusammengesetzten löslichen 242, unlöslichen 271.
— salpetersaures, als Reagens 67.
— Verhalten zu Reagentien 114.
Silicate, Analyse derselben 278.
Sinter, Analyse 293.
Spirituslampe 22.
Spritzflasche 12.
Strontian, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 229, in einfachen unlöslichen 238, in zusammengesetzten löslichen 261, in zusammengesetzten unlöslichen 271, in Mineralwassern 290, in Sintern 293.
— Verhalten zu Reagentien 91.
Strychnin, Verhalten zu Reagentien 349, Entdeckung in einfachen Verbindungen 356, in zusammengesetzten 358.
Sublimation 15.
Sulfobasen, als Reagentien 45. 52.
Sulfosäuren, als Reagentien 32. 39.

T.

Thonerde, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227. 235, in zusammengesetzten löslichen 255. 256. 259, in zusammengesetzten unlöslichen 271.
— Verhalten zu Reagentien 97.
Titansäure, Verhalten zu Reagentien 100.
Traubensäure, Verhalten zu Reagentien 199.
Trichter 11. 25.

U.

Ulminsäure, Entdeckung in Ackererde 301.
Unorganische Körper, Entdeckung bei Gegenwart von organischen 302.
Unterchlorige Säure, Verhalten zu Reagentien 189.
Unterschweflige Säure, Verhalten zu Reagentien 158.
Uranoxyd, Verhalten zu Reagentien 173.

V.

Veratrin, Verhalten zu Reagentien 352, Entdeckung in einfachen Verbindungen 356, in zusammengesetzten 358.
Verpuffung 17.

W.

Walderde, Analyse 296.
Wasser, als Reagens 29.
Wasser (Gewässer), natürliche, ihre Analyse 283.
Wasserbad 13.
Wasserstoffsäuren, als Reagentien 32. 36.
Weingeistlampen 22.
Weinsteinsäure, als Reagens 35.
Weinsteinsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 233, in zusammengesetzten 267.
— Verhalten zu Reagentien 194.
Wismuth, Verhalten 122.
Wismuthoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 226, in zusammengesetzten 252, in Speisen etc. 313.
— Verhalten zu Reagentien 122.
Wismuthoxydhydrat, als Reagens 51.

Z.

Zink, als Reagens 51.
— Verhalten 102.
Zinkoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 227, in zusammengesetzten 255. 256. [illegible] in Quellensintern 295.
Zinkoxyd, Verhalten zu Reagentien 102.
Zinn, Verhalten 130.
Zinnchlorür, als Reagens 70.
Zinnoxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 225, in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 250, in unlöslichen Verbindungen 271, in Speisen etc. 313.
Zinnoxyd, Verhalten zu Reagentien 133.
Zinnoxydul, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen [illegible], in zusammengesetzten Verbindungen 250, in Speisen etc. 313
— Verhalten zu Reagentien 13[illegible]

LANE MEDICAL LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on or before the date last stamped below.